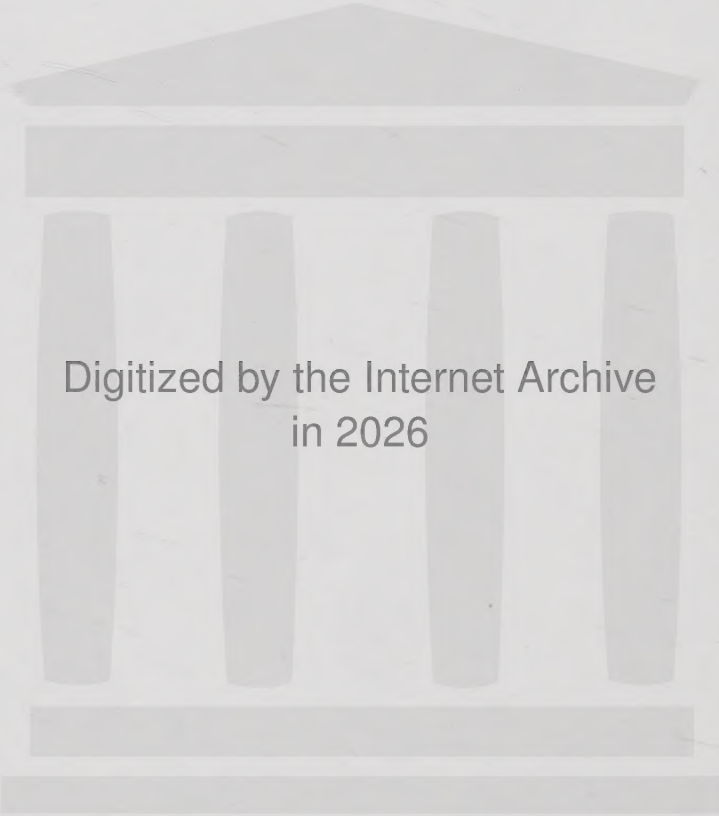


**1,3-Dipolare Cycloaddition von aromatischen N-Oxiden
und mesoionischen Oxazolonen mit Heterokumulenen**

Thomas Schmidt

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551911_0028

1,3-Dipolare Cycloaddition von aromatischen N-Oxiden
und mesoionischen Oxazolonen mit Heterokumulenen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Thomas Schmidt
aus
Dresden

1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 12. 1975

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der
Zeit vom November 1969 bis Juli 1974 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich für die erwiesene Unter-
stützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für die Aufnahme der Spektren und Anfertigung der Analysen gilt
mein Dank den Damen und Herren des Physikalischen und Mikro-
analytischen Labors.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Zur Reaktion von aromatischen N-Oxiden mit Heterokumulenen</u>	1
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Umsetzung von Isochinolin-N-oxid mit Heterokumulenen	3
C. Umsetzungen von Phenylisocyanat mit aromatischen N-Oxiden	8
II. <u>Umsetzungen der mesoionischen Oxazolone mit Schwefelkohlenstoff</u> . . .	10
A. Bisherige Befunde	10
B. Zur Regioselektivität der Cycloaddition	12
C. Zur Chemie der Thiazolium-5-thiolate	16
1. Einige weitere Vertreter	16
2. Reaktion mit Methyljodid	17
3. Umsetzung mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff	18
III. <u>Mesoionische Oxazolone und Isothiocyanate</u>	28
A. Frühere Versuche	28
B. Gibt es eine Anlagerung an die CS-Doppelbindung?	29
C. Regioselektivität der Addition an Phenylisothiocyanat	31

Experimenteller Teil

IV. <u>Allgemeines</u>	35
A. Ausgangsmaterialien	35
B. Lösungsmittel	37
C. Physikalische Meßgeräte	37
D. Apparaturen	37

V. <u>Umsetzungen heteroaromatischer N-Oxide mit kumulierten Systemen</u> . .	38
A. Isochinolin-N-oxid	38
1. Äthylisocyanat	38
2. 4-Chlorphenylisocyanat	38
3. 4-Nitrophenylisocyanat	39
4. 4-Äthoxyphenylisocyanat	40
5. Benzoylisocyanat	40
6. N-Sulfinylanilin	41
7. N-Sulfinyl-4-chlorbenzolsulfonamid	41
8. Einige negative Versuche	42
B. Weitere N-Oxide mit Isocyanaten	43
1. Chinolin-N-oxid und Phenylisocyanat	43
2. 2-Methylpyridin-N-oxid und Phenylisocyanat	44
3. Chinoxalin-N-oxid und Phenylisocyanat	44
4. Phenanthridin-N-oxid und 4-Chlorphenylisocyanat	45
5. 1,2-Benzophenazin-di-N-oxid und Phenylisocyanat	45
6. 2,3-Dimethylchinoxalin-di-N-oxid und 4-Nitrophenylisocyanat	45
7. Phenylisotogen und Phenylisocyanat	46
VI. <u>Mesoionische Oxazolone und Schwefelkohlenstoff</u>	46
A. Darstellung und Kennzeichnung der Thiazolium-5-thiolate	46
1. 3-Methyl-4-phenyl-2-(4-methoxyphenyl)-thiazolium-5-thiolat	46
2. 3-Methyl-2-phenyl-4-(4-methoxyphenyl)-thiazolium-5-thiolat	46
3. 3-Methyl-4-phenyl-2-(p-tolyl)-thiazolium-5-thiolat	47
4. 3-Methyl-2-phenyl-4-(p-tolyl)-thiazolium-5-thiolat	47
5. 2,4-Dimethyl-3-phenyl-thiazolium-5-thiolat	48
6. 2-Methyl-3,4-diphenyl-thiazolium-5-thiolat	48
7. 4-Methyl-2,3-diphenyl-thiazolium-5-thiolat	49
B. Abbau einiger Thiazolium-5-thiolate zu Thiazolen und deren unabhängige Synthese	50
C. Reaktion mit Methyljodid	53

	Seite
D. Umsetzung von Thiazolium-5-thiolaten mit Carbonsäureanhydriden und Schwefelkohlenstoff	54
1. [(5-Acetylthio-4-methyl-3-phenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-essigsäure-thioanhydrid	54
2. [(5-Acetylthio-3,4-diphenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-essigsäure-thioanhydrid	55
3. 4-Methyl-2,3-diphenyl-thiazolium-5-thiolat mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff	55
4. [(5-Propionylthio-4-methyl-3-phenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-propionsäure-thioanhydrid	55
5. 2,4-Dimethyl-3-phenyl-5-methylthio-thiazoliumjodid mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff	56
E. Einige weitere Versuche	56
1. 2,2'-(2,5-Dithioxo-3,4-dithiahexamethylen)bis(4-methyl-3-phenyl-thiazolin-5-thiolat)	56
2. [(5-Acetylthio-4-methyl-3-phenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-essigsäure-thioanhydrid und Methyljodid	57
3. 2-[2,2-Bis(methylthio)vinyl]-4-methyl-5-methylthio-3-phenyl-thiazolium-jodid	57
4. 2-[2-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-äthyl]-4-methyl-3-phenyl-thiazolium-5-thiolat	57
VII. <u>Mesoionische Oxazolone und Isothiocyanate</u>	58
A. Nachweis der Additionsrichtung	58
1. 3-Methyl-1,4-diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazolium-5-thiolat	58
2. 3-Methyl-1,2-diphenyl-4-(p-tolyl)-imidazolium-5-thiolat	59
3. 3-Methyl-1,4-diphenyl-2-(p-tolyl)-5-methylthio-imidazolium-jodid	59
4. 3-Methyl-1,2-diphenyl-4-(p-tolyl)-5-methylthio-imidazolium-jodid	60
5. 3-Methyl-1,4-diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazolium-5-sulfonat	60
6. 3-Methyl-1,2-diphenyl-4-(p-tolyl)-imidazolium-5-sulfonat	60
7. 1,4-Diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazol	61
8. 1,2-Diphenyl-4-(p-tolyl)-imidazol	63
B. Weitere Imidazolium-5-thiolate	64
1. 3-Methyl-1,2,4-triphenyl-imidazolium-5-thiolat	64
2. 3-Methyl-2,4-diphenyl-1-(p-tolyl)-imidazolium-5-thiolat	65
3. 3-Methyl-2,4-diphenyl-1-(4-nitrophenyl)-imidazolium-5-thiolat	65

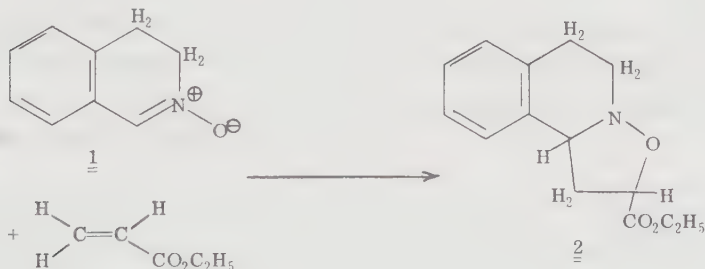
	Seite
C. Einige Umsetzungen der Imidazolium-5-thiolate	66
D. Versuche zum Nachweis der Addition an die CN-Doppelbindung	68
<u>Zusammenfassung</u>	71
<u>Literaturverzeichnis</u>	73

I. Zur Reaktion aromatischer N-Oxide mit Heterokumulenen

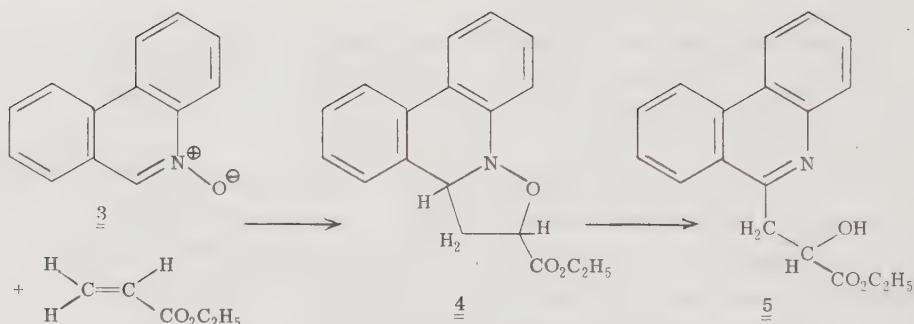
A. Einleitung und Problemstellung

Aromatische N-Oxide zeigen die Reaktionen von 1,3-Dipolen, d.h. sie sind fähig, Cycloadditionen an Mehrfachbindungen einzugehen (Lit. 1). Sie zeigen in ihrem Reaktionsverhalten große Ähnlichkeit mit den Azomethin-oxiden, auch "Nitrone" genannt. Es handelt sich um Nitrone, deren CN-Bindung Teilstück eines aromatischen Ringes ist. Da die aromatische Mesomerie im Primäraddukt der 1,3-dipolaren Cycloaddition geopfert werden muß, reagieren aromatische N-Oxide bedeutend langsamer als Nitrone. So vereinigt sich Isochinolin-N-oxid 36 000mal langsamer mit Crotonsäure-äthylester als das bezüglich des stickstoffhaltigen Ringes nichtaromatische 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid (1) (Lit. 2).

Neben der Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden sich aromatische und nicht-aromatische N-Oxide auch im Endprodukt ihrer Cycloaddition. Während die Umsetzungen von Nitronen mit olefinischen Doppelbindungen auf der Stufe der Isoxazolidine stehen bleiben, erhält man mit aromatischen N-Oxiden substituierte Aromaten. Am Beispiel der Reaktion von Acrylsäure-äthylester mit 1 und Phenanthridin-N-oxid (3) sei dies gezeigt.

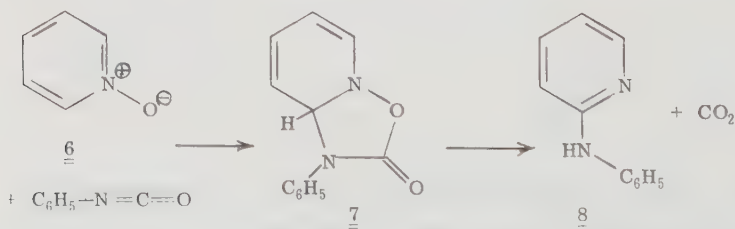


1 ergab mit Acrylsäure-äthylester in einer konzertierten Cycloaddition zu 99% das tricyclische Isoxazolidin 2 gesicherter Struktur (Lit. 3). Mit 3 ließ sich hingegen nicht das 2 entsprechende Isoxazolidin 4 isolieren, sondern der 3-[Phenanthridyl-(6)]-milchsäure-äthylester (5) (Lit. 1).



Gleichwohl darf man auch hier die Verbindung 4 als Primäraddukt annehmen, das durch H-Wanderung und Elektronenverschiebung in das Phenanthridin-Derivat 5 übergeht. Die bei der Bildung des Primäradduktes verlorengegangene aromatische Mesomerieenergie wird bei der Öffnung des Isoxazolidin-Ringes zurückgewonnen.

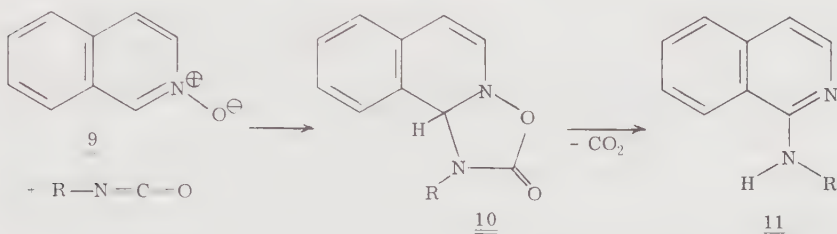
Infolge der höheren Aktivierungsenergie ihrer Cycloadditionen zeigen aromatische N-Oxide nur gegenüber aktiven Dipolarophilen wie Acrylsäure-, Propiolsäure- oder Acetylendicarbonsäureester ausreichende 1,3-dipolare Aktivität (Lit. 1). Zu den aktiven Dipolarophilen gehören auch die Heterokumulene. Grashey und Huisgen setzten Pyridin-, Isochinolin- und Phenanthridin-N-oxid mit Phenylisocyanat und (bzw.) Phenylisothiocyanat um und erhielten unter Kohlendioxid- bzw. Kohlenoxysulfid-Entwicklung die entsprechenden Anilino-heteroaromaten. So entstand bei der Reaktion von Pyridin-N-oxid (6) mit Phenylisocyanat das 2-Anilinopyridin (8) zu 77%. Als Primäraddukt läßt sich 7 vermuten, das unter Bildung von Kohlendioxid und der aromatischen Verbindung 8 zerfällt (Lit. 4).



Die Aufgabe des ersten Teiles meiner Arbeit war es, weitere Umsetzungen aromatischer N-Oxide mit Heterokumulenen zu studieren.

B. Umsetzung von Isochinolin-N-oxid mit Heterokumulenen

Isochinolin-N-oxid (9) empfahl sich als Modellsubstanz, da der im Vergleich mit Pyridin-N-oxid geringere Aromatizitäts-Verlust im Zuge der Cycloaddition erhöhte Reaktivität zur Folge hat. Das Oxid 9 wurde mit substituierten Isocyanaten umgesetzt. Die Produkte sind nachstehend aufgeführt.



	11a	11b	11c	11d	11e	11f	11g
R	C ₆ H ₅ -	Cl- 	O ₂ N- 	C ₂ H ₅ -O- 	C ₆ H ₅ - 	C ₆ H ₅ -	Cl-  -SO ₂ -

Der Reaktionsablauf ließ sich zeitlich an der Entwicklung von Kohlendioxid verfolgen. Die Zwischenstufe 10 war, wie schon einleitend erwähnt, nicht isolierbar. Die Endprodukte wurden durch Elementaranalyse und IR-Spektren identifiziert. Isochinolin-N-oxid zeigt eine charakteristische mittelstarke Bande bei 1305 cm⁻¹, die vermutlich auf eine NO-Streckschwingung zurückgeht (Lit. 5); diese war in den Produkten verschwunden. Dafür trat erwartungsgemäß die NH-Streckschwingungsbande zwischen 3450 und 3250 cm⁻¹ auf.

Die Isocyanate zeigten unterschiedliche Reaktionsbereitschaft. Während mit Äthylisocyanat erst bei 60°C eine deutliche Gasentwicklung auftrat, reagierte Benzoylisocyanat schon bei Raumtemperatur exotherm. 4-Äthoxyphenylisocyanat reagierte bei 20°C noch sehr langsam. Dagegen zeigten 4-Chlor- und 4-Nitrophenylisocyanat bei dieser Temperatur schon schnelle Gasentwicklung, wenn auch die Selbsterwärmung nicht merklich war. Kinetische Messungen wurden nicht unternommen, da die maximalen Ausbeuten nur zwischen 68% und 88% lagen. Eine qualitative Übereinstimmung mit den Geschwindigkeitskonstanten der Um-

setzungen des N-Methyl-C-phenyl-nitrons mit p-substituierten Styrolen ist jedoch offensichtlich (Lit. 2). In der Folge 4-Nitrostyrol, 4-Chlorstyrol, Styrol und 4-Methoxystyrol nahm der k_2 -Wert ab. Der p-Nitrorest vermag die auftretenden negativen Partialladungen am besten zu stabilisieren oder - in der Sprache der MO-Störungstheorie - die Wechselwirkung $HO(1, 3\text{-Dipol}) - LU(\text{Dipolarophil})$ ist die dominante.

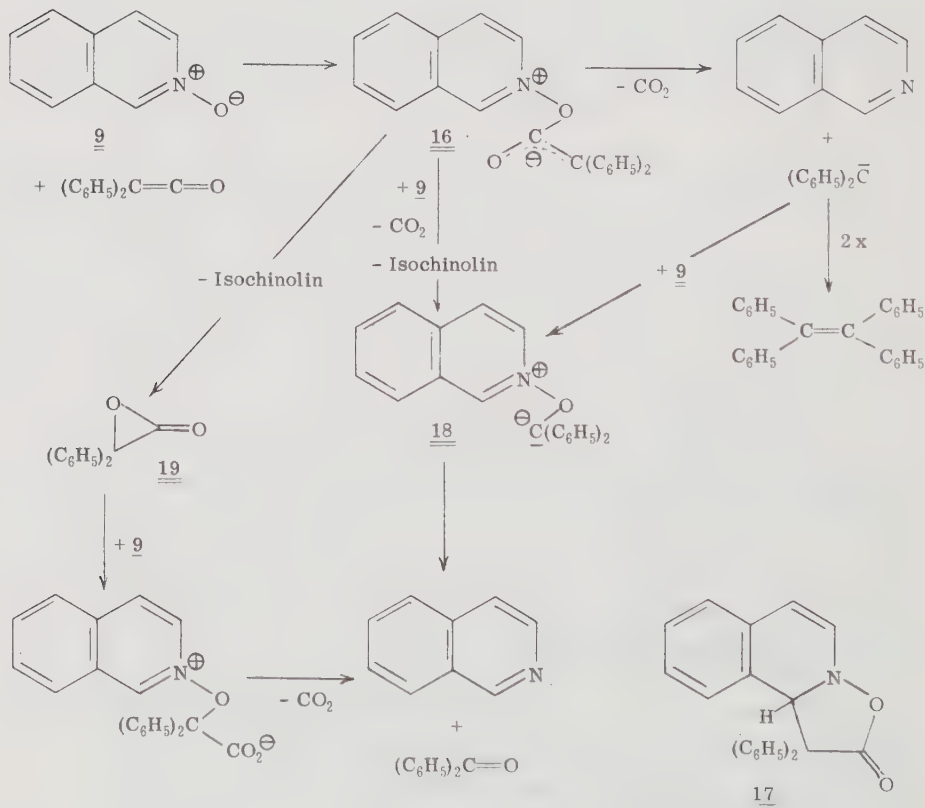
Die Umsetzung des Isochinolin-N-oxids mit Äthylisocyanat in Benzol erbrachte nur 45% der erwarteten CO_2 -Menge und 38% 11a; in Dimethylformamid als Solvens traten dagegen 75% CO_2 aus und man isolierte 68% des Addukts 11a. Auch bei 4-Chlor- und 4-Nitro-phenylisocyanat zeichnete sich eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel ab. Für 4-Chlorphenylisocyanat brachte die Reaktion in DMF bei 20°C 88% an 11b, während die Umsetzung in Acetonitril bei 40°C nur 69% 11b lieferte. 4-Nitrophenylisocyanat ergab bei der Reaktion mit 9 32% 11c in Dioxan und 90% in DMF. Die Natur der Nebenreaktionen ist nicht bekannt.

Dimethylformamid erwies sich bei den meisten Versuchen als das vorteilhafteste Lösungsmittel, das bei analogen Reaktionen schon von Grashey, Huisgen und Seidl als Lösungsmittel verwendet wurde (Lit. 1). Vielleicht liegt der Vorteil von DMF darin, daß Isochinolin-N-oxid in DMF gut löslich ist; in unpolaren Lösungsmitteln ist Isochinolin-N-oxid nur in der Wärme und auch dann nur wenig löslich. Die Verwendung von DMF ist aber durch dessen Eigenreaktion begrenzt, wenn reaktive Isocyanate mit stark elektronenziehenden Substituenten eingesetzt wurden oder wenn bei höherer Temperatur gearbeitet wurde. So reagierte Benzoylisocyanat schon bei Raumtemperatur mit DMF unter CO_2 -Entwicklung zu N-Benzoyl-N', N'-dimethyl-formamidin (13a). Analog setzte sich 4-Nitrophenylisocyanat mit DMF oberhalb $70\text{--}80^\circ\text{C}$ zu 13b um.

Die Reaktion zwischen Isocyanaten und DMF wurde schon beschrieben (Lit. 6, 7), wobei man die Bildung des 4-gliedrigen Ringes 12 annahm, der unter CO_2 -Entbindung das jeweilige Formamidin lieferte.

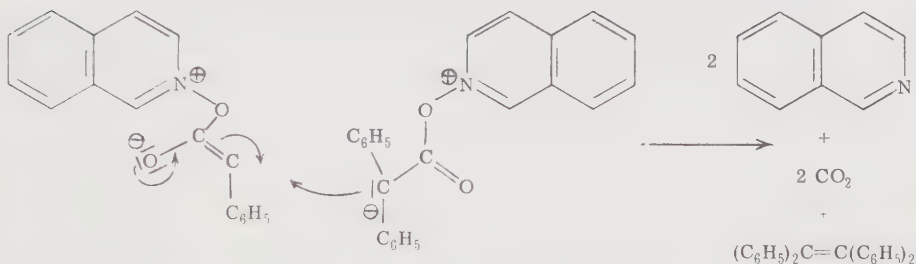
setzung von 9 mit Benzoylsenföhl und p-Toluolsulfonylsenföhl lieferten zwar 32% bzw. 38% Gas, doch ließen sich nicht die gewünschten substituierten Isochinoline isolieren.

Interessant ist die Reaktion von 9 mit Diphenylketen in Dimethylacetamid unter Stickstoff. Obwohl sich Kohlendioxid entwickelte, wurde als Produkt nicht das erwartete 1-Benzhydryl-isochinolin isoliert, sondern Isochinolin (42%) und zwei neutrale Verbindungen. In der einen lag Tetraphenyläthylen vor, das zu 6% anfiel; die zweite erwies sich als Benzophenon (34%). Für die Entstehung dieser Produkte gibt es verschiedene Möglichkeiten.



Der aus den Reaktanden entstehende 1,5-Dipol 16 könnte in Kohlendioxid, Isochinolin und Diphenylcarben zerfallen. Die Hochenergie-Zwischenstufe würde durch Dimerisierung Tetraphenyläthylen bilden. Das reaktive Diphenylcarben könnte noch vorhandenes Isochinolin-N-oxid angreifen und über 18 Isochinolin und Benzophenon liefern. Würde eine 1,3-dipolare Cycloaddition an die CC-Doppelbindung des Diphenylketens unter Bildung von 17 stattfinden, sollte man hier eine ähnliche Stabilisierung durch Ringöffnung erwarten wie bei den Isocyanat-Addukten.

Man mag mit Fug und Recht bezweifeln, ob die vorliegende Reaktion den Energiebedarf für die Bildung des Diphenylcarbens zu decken vermag. Man könnte daran denken, daß zwei Moleküle des Zwitterions 16 unmittelbar Tetraphenyläthylen, Isochinolin und CO₂ bilden.



Auch die Benzophenon-Bildung ist ohne Diphenylcarben als Zwischenstufe denkbar. Durch den direkten Angriff von 9 auf den 1,5-Dipol 16 entstünden Isochinolin, Kohlendioxid und das Zwitterion 18, das, wie oben erwähnt, seinerseits in Isochinolin und Benzophenon zerfällt.

Die Bildung von Benzophenon bei Reaktionen von Diphenylketen mit Nitronen oder aromatischen N-Oxiden kann auch über die Stufe eines α -Lactons 19 erfolgen, wie von Staudinger (Lit. 8) und Koenig (Lit. 9) vorgeschlagen. Taylor und Pratt isolierten bei der Reaktion von Dimethylketen und Isochinolin-N-oxid nach Aufarbeitung mit Methanol 1-Methoxy-isobuttersäure und vermuteten ein α -Lacton als Zwischenstufe (Lit. 10).

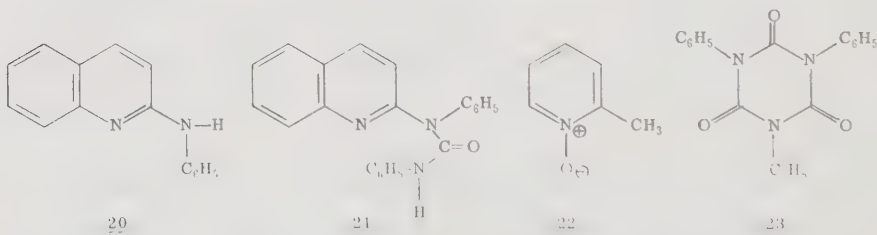
Die Bildung einer 1,5-dipolaren Zwischenstufe wurde auch bei den vergleichbaren Umsetzungen von Dimethylketen mit heteroaromatischen N-Oxiden (Lit. 10, 11, 13) sowie von Diphenylketen mit N-Alkylnitronen (Lit. 12) und Arylnitronen (Lit. 14)

studiert. Im letztgenannten Fall liefert das Zwitterion in guter Ausbeute das Produkt einer intramolekularen aromatischen Substitution am N-Arylrest.

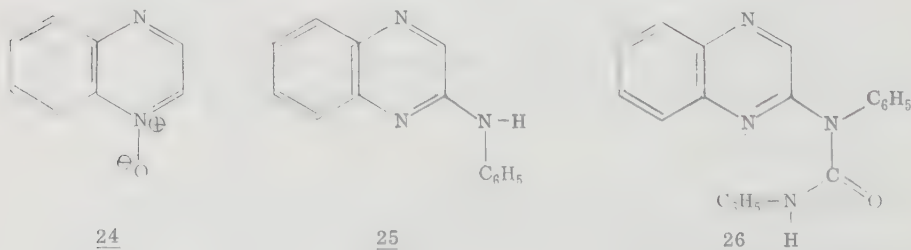
C. Umsetzungen von Phenylisocyanat mit aromatischen N-Oxiden

Während vorstehend die Reaktionsfähigkeit von Heterokumulenen gegenüber Isochinolin-N-oxid verglichen wurde, soll hier die Reaktionsbereitschaft von aromatischen N-Oxiden in Umsetzungen mit Phenylisocyanat bzw. 4-Nitrophenylisocyanat beschrieben werden.

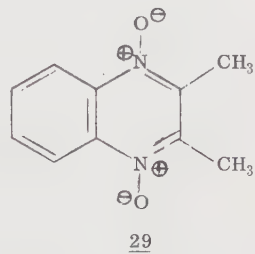
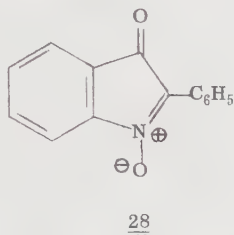
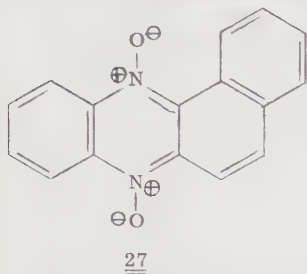
Chinolin-N-oxid ergab mit einem Äquivalent Phenylisocyanat in Benzol zwar das erwartete 2-Anilinochinolin (20), aber nur zu maximal 39%; auch die Gasentwicklung erreichte nur 45%. Mit überschüssigem Phenylisocyanat entstand in 40% Ausbeute der Harnstoff 21 mit einer CO-Bande bei 1689 cm^{-1} . Die alkalische Hydrolyse von 21 bei 100°C in Äthylenglykol ergab 20 in 84% Ausbeute.



Phenylisocyanat und α -Picolin-N-oxid (22) zeigten bei 20°C keine Gasentwicklung. Beim Erwärmen auf 60°C in DMF entstanden 40% Triphenyl-isocynurat (23), berechnet auf das eingesetzte Phenylisocyanat.



Aus Chinoxalin-1-oxid (24) ließ sich mit 1,1 Äquivalenten Phenylisocyanat nicht das 1-Anilinochinoxalin (25) isolieren, sondern zu 32% fiel der Harnstoff 26 an, der im IR eine Carbonylbande bei 1688 cm^{-1} aufwies.

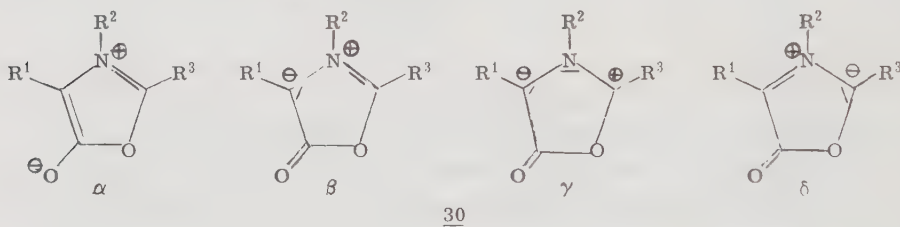


Die Umsetzungen von Phenanthridin-N-oxid (3) mit 4-Chlorphenylisocyanat, von 1,2-Benzophenazin-di-N-oxid (27) und Phenylisatogen (28) mit Phenylisocyanat sowie die von 2,3-Dimethyl-chinoxalin-di-N-oxid (29) mit 4-Nitrophenylisocyanat verliefen erfolglos.

II. Umsetzungen mesoionischer Oxazolone mit Schwefelkohlenstoff

A. Bisherige Befunde

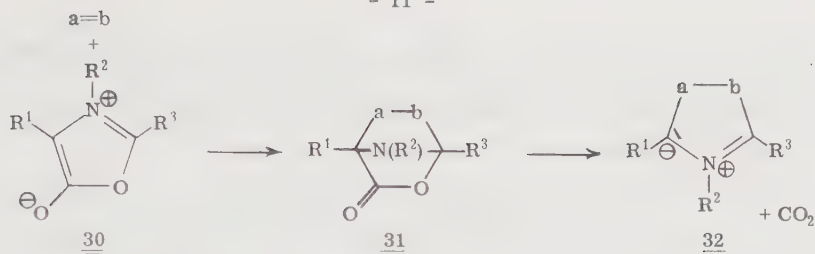
Mesoionische Oxazolium-5-olate zeigen ebenso wie aromatische N-Oxide die Eigenschaften von 1,3-Dipolen. Es handelt sich hierbei um das System eines cyclischen Azomethin-ylids, das den 1,3-Dipolen vom Allyltyp zugehört (Lit. 15). Der 1,3-Dipol wird in den Grenzformeln 30 α - δ sichtbar.



1,3-Dipole können formal als zwitterionische Heteroallylanionen angesehen werden. Die negative Ladung ist auf die terminalen Zentren verteilt, während die positive vorwiegend am Mittelatom lokalisiert bleibt.

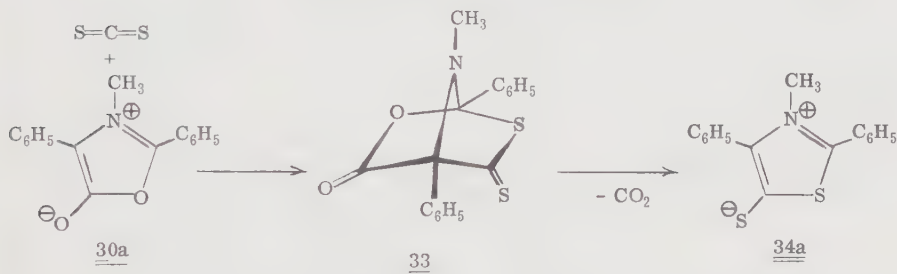
1,3-Dipole vom Azomethin-ylid-Typ enthalten 4 π -Elektronen in den Allyl-MOs. Es bedarf hier eines gewissen Willküraktes, aus dem mesoionischen aromatischen 6 π -System das Allylanion-Teilstück zu separieren. Bei der Reaktion mit geeigneten Mehrfachbindungssystemen kann eine Vielzahl von 5-gliedrigen Heteroringen gebildet werden gemäß dem Schema $3 + 2 \rightarrow 5$, das von Huisgen (Lit. 15) erstmalig in seiner Allgemeingültigkeit formuliert wurde. Nur im Ringgrößen-Kriterium unterscheidet sich die 1,3-dipolare Cycloaddition von der Diels-Alder-Reaktion. Im Elektronenschema entsprechen sie demselben Typ einer $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition, die thermisch als konzertierte Reaktion symmetrieeerlaubt ist (Lit. 16).

Im Falle der mesoionischen Oxazolium-5-olate ("Münchnone") bildet sich als Primäraddukt ein Bicyclus 31. Er wurde hier nicht gefaßt, aber durch kinetische Untersuchungen wahrscheinlich gemacht (Lit. 17). Für seine Existenz spricht ferner seine Isolierung bei der Reaktion von mesoionischen 1,3-Dithiolium-5-olaten mit olefinischen Doppelbindungen (Lit. 18).



Unter Abgabe von Kohlendioxid geht der Bicyclus 31 in ein neues cyclisches Azomethin-ylid 32 über, dessen Weiterreaktion vom dipolarophilen Mehrfachbindungssystem abhängig ist. Handelt es sich um eine Dreifachbindung, so entstehen Pyrrole (Lit. 19). Mit olefinischen Doppelbindungen werden unter H-Verschiebung 2-Pyrroline gebildet (Lit. 20).

Gehört $a=b$ einem Heterokumulenen an, so erhält man erneut eine mesoionische Verbindung, wie am Beispiel des Schwefelkohlenstoffs gezeigt sei.



30a addiert sich an eine CS-Doppelbindung des Schwefelkohlenstoffs; der Bicyclus 33 verliert in einer Cycloreversion Kohlendioxid. Als isolierbares Produkt erhält man nahezu quantitativ 34a, ein Thiazolium-5-thiolat (Lit. 21). Thiazolium-5-thiolate zeigen keine 1,3-dipolare Aktivität mehr (Lit. 21). Die Bildung von 34a bezieht wohl ihre thermodynamische Triebkraft von der besonders hohen Bindungsenergie des Kohlendioxids.

Die Reaktion von 30a mit Schwefelkohlenstoff lieferte ein einheitliches Produkt, da die Substituenten an C-1 und C-4 gleich sind. Wählt man die Reste jedoch verschieden, so können bindungsunsymmetrische Dipolarophile stellungsisomere

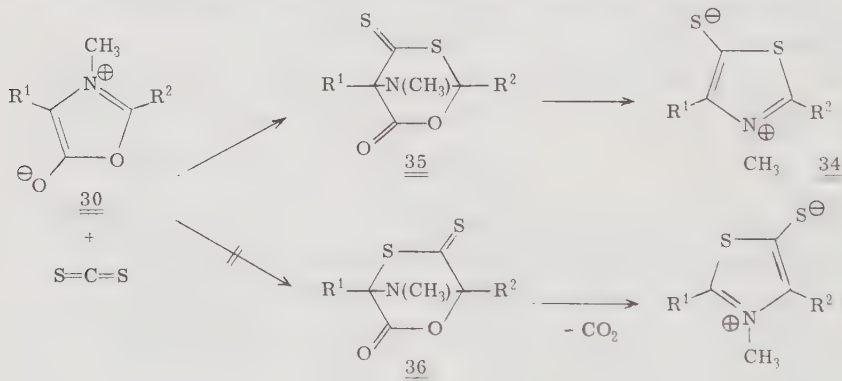
Produkte liefern. Panke setzte die mesoionischen Oxazolium-5-olate 30b und 30c mit Nitrosobenzol, Thiobenzophenon und Benzaldehyd um und fand, mit Ausnahme des Benzaldehyds, Isomerengemische (Lit. 22).

Im folgenden Teil meiner Arbeit habe ich untersucht, ob mesoionische Oxazolium-5-olate mit R^1 verschieden von R^2 auch mit Schwefelkohlenstoff Isomerengemische liefern.

B. Zur Regioselektivität der Cycloaddition

Als Ausgangsverbindungen wurden zuerst die Oxazolium-5-olate 30b und 30c, später 30d und 30e gewählt.

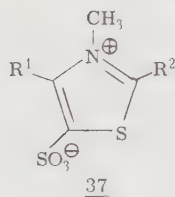
Das allgemeine Reaktionsschema mit Schwefelkohlenstoff sieht wie folgt aus:

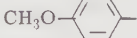
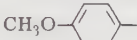
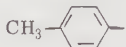


	R^1	R^2	
<u>30a</u>	C_6H_5	C_6H_5	<u>34a</u>
<u>b</u>	$CH_3O-C_6H_4-$	C_6H_5	<u>b</u>
<u>c</u>	C_6H_5	$CH_3O-C_6H_4-$	<u>c</u>
<u>d</u>	C_6H_5	$CH_3-C_6H_4-$	<u>d</u>
<u>e</u>	$CH_3-C_6H_4-$	C_6H_5	<u>e</u>

Der Weg über 36 wurde jedoch, wie sich herausstellte, nicht beschritten. Vom Münchnon-Ringgerüst, nicht von den Substituenten, geht somit eine strenge Regio-spezifität aus.

Die Umsetzungen von 30b und 30c verliefen bei Raumtemperatur in 93% bzw. 84% Ausbeute zu den Thiazolium-5-thiolaten 34b und 34c. Im NMR-Spektrum erschienen die Methoxygruppen bei $\tau = 6.20$ bzw. 6.15. Für den Abbau zu Thiazolen war es notwendig, die 5-Thiolate zu den entsprechenden Thiazolium-5-sulfonaten zu oxidieren. Als Oxidationsmittel diente 30-proz. Wasserstoffperoxid in Ameisensäure/Essigsäure (Lit. 21). Aus 34b entstand in 97% Ausbeute das mesoionische Sulfonat 37b, eine farblose Verbindung mit charakteristisch hohem Zersetzungspunkt von 304-306°C. 34c ergab bei der Oxidation zu 90% 37c, das sich bei 306-308°C zersetzte. Die IR-Spektren zeigen die Sulfonat-Schwingungen.



	R ¹	R ²
<u>37a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
<u>37b</u>	CH ₃ O- 	C ₆ H ₅
<u>37c</u>	C ₆ H ₅	CH ₃ O- 
<u>37d</u>	C ₆ H ₅	CH ₃ - 
<u>37e</u>	CH ₃ - 	C ₆ H ₅

Die Hydrolyse (Lit. 21) der Thiazolium-5-sulfonate 37b und c war mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr bei 150-200°C nicht zu erzielen. Es wurde entweder kein definiertes Produkt erhalten oder nur das Ausgangsmaterial zurückisoliert. Ein Kontrollversuch mit 3-Methyl-2,4-diphenyl-thiazolium-5-sulfonat (37a) ergab die in Lit. 21 angegebene Ausbeute an 2,4-Diphenylthiazol. Der negative Verlauf mit 37b und c schien durch den p-Methoxy-Rest verursacht zu werden. Die Umwandlung der p-Methoxygruppe durch Ätherspaltung mit Pyridinhydrochlorid (Lit. 23) in eine phenolische Gruppe verlief nicht mit dem erwarteten Erfolg.

Deshalb wurden die mit 30b und 30c durchgeführten Versuche mit den beiden p-tolyl-substituierten Oxazolium-5-olaten 30d und 30e wiederholt. Ausgehend

von 30d wurden 95% Thiazolium-5-thiolat 34d mit Schmelzpunkt 184-185.5°C isoliert. Im NMR-Spektrum traten die NCH_3 -Gruppe als Singulett bei $\tau = 6.37$ und das aromatische Methyl bei 7.57 auf. 30e reagierte mit Schwefelkohlenstoff in 98% Ausbeute zum 5-Thiolat 34e, das bei 175-177°C schmolz; das CCH_3 -Singulett erschien bei $\tau = 7.61$ und die N-Methylgruppe bei 6.35 als Singulett.

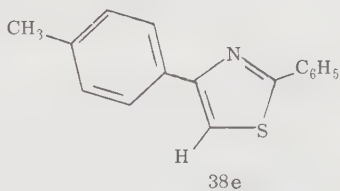
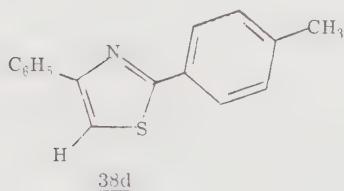
Die Lage der aromatischen Methylsignale gab den ersten Hinweis, daß aus 30d mit Schwefelkohlenstoff 34d entstanden war und sich aus 30e die Verbindung 34e gebildet hatte. Das C-2 des Thiazoliumringes besitzt eine höhere Elektronegativität als C-4. Das Methylsignal des p-Tolyls an C-2 sollte deshalb bei kleinerem τ -Wert erscheinen als das einer p-Tolylgruppe an C-4. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen der p-Tolylsignale von 34d und 34e beträgt allerdings nur 0.04 ppm.

Mittels NMR-Analyse sollte entschieden werden, ob die aus 30d und 30e hervorgehenden Thiazolium-5-thiolate 34d und 34e wechselseitig verunreinigt waren. In einem 2:1-Eichgemisch waren die beiden C-Methyl-Singulett klar unterscheidbar, während die NCH_3 -Singulett bei $\tau = 6.37$ zusammenfallen. Beim isolierten 34d und 34e war im NMR-Spektrum nur jeweils ein C-Methyl-Signal zu sehen. Eventuell gebildete Isomere müßten sich in der Mutterlauge anreichern.

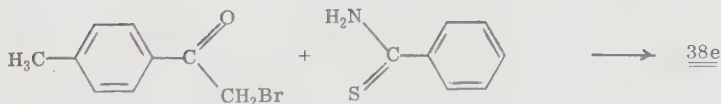
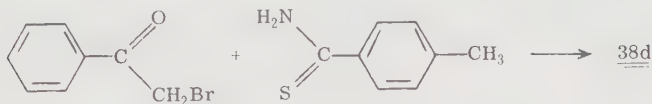
Der Mutterlaugenrückstand von 34d wurde in CDCl_3 gelöst. Das Signal der p-Tolylgruppe bei $\tau = 7.57$ zeigte an der Basis zu höheren τ -Werten eine Schulter. Nach Kristallisation weiterer 6% an 34d aus der Mutterlauge erschien die Schulter am Singulett bei $\tau = 7.57$ noch ausgeprägter, aber weder Dehnen noch Verwendung des empfindlicheren HR-60-Gerätes brachte eine Trennung in zwei Signale; wahrscheinlich geht die Schulter nicht auf 34e, sondern auf eine andersartige Verunreinigung zurück.

Analogue wurde mit der Mutterlauge von 34e verfahren; auch hier wurden weitere 4% 34e abgetrennt. Der Hauptpeak bei $\tau = 7.62$ besaß noch kleine Nebenpeaks bei $\tau = 7.58$, 7.59 und 7.72. Das Signal bei 7.58, das auf das Isomere 34d hindeutete, war das schwächste. Sollte es sich dabei um 34d handeln, so entstand dieses zu weniger als 1%, denn 98% 34e fielen kristallin an.

Diese Befunde lehren, daß bei den Reaktionen von 30d und 30e mit Schwefelkohlenstoff weitgehend einheitliche Produkte entstehen. Einen chemischen Konstitutionsbeweis sollte der Abbau der Thiazolium-5-thiolate zu den entsprechenden Thiazolen und deren Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material liefern. Die Betaine 34d und 34e wurden wie oben mit Wasserstoffperoxid in Eisessig zu den Thiazolium-5-sulfonaten 37d und 37e oxidiert (Lit. 21). 37e entstand zu 79% und zersetzte sich bei 300-302°C. In 76% Ausbeute ließ sich 37d, Zers.-Punkt von 298-300°C, isolieren. Die Thiazolium-5-sulfonate wurden mit konz. Salzsäure bei 210°C im Einschlußrohr hydrolysiert. Es entstanden die kristallinen Thiazole 38d und 38e in 69% bzw. 23% Ausbeute.



Eine Zuordnung der isomeren Thiazole durch NMR-Spektroskopie war nicht möglich; das C-Methyl-Singulett lag bei beiden Verbindungen bei $\tau = 7,62$. Neben den Schmelzpunkten waren die IR-Spektren verschieden; 38e zeigte nämlich bei 765 cm^{-1} eine starke Absorption, die bei 38d fehlte.



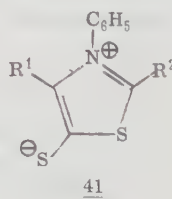
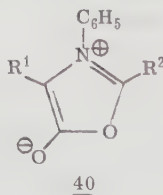
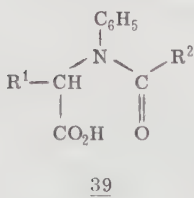
Die unabhängige Synthese von 38e aus ω -Brom-p-methyl-acetophenon und Thio-benzamid (analog Lit. 24) verlief in 88% Ausbeute. Der Schmelzpunkt bei 111-112°C und das IR-Spektrum mit starker Bande bei 765 cm⁻¹ stimmten mit dem aus 37e hergestellten Präparat überein. Aus Phenacylbromid und p-Methylthiobenzamid (Lit. 24) entstand zu 87% das Thiazol 38d mit Schmelzpunkt 127-128°C.

Damit ist bewiesen, daß 30d mit Schwefelkohlenstoff über die bicyclische Verbindung 35 zu 34d reagiert und daß sich aus 30e das Thiazolium-5-thiolat 34e bildet. Nach Ablösung von Kohlendioxid aus dem Primäraddukt 35 ist der Schwefelkohlenstoff in gleicher Weise ins Molekül eingebaut wie vorher das CO₂.

C. Zur Chemie der Thiazolium-5-thiolate

1. Einige weitere Vertreter

Mesoionische Thiazolium-5-thiolate, von denen ich oben die vier Vertreter 34b-e beschrieb, sind reaktionsträge Verbindungen. Wie erwähnt, haben sie die Fähigkeit zur 1,3-dipolaren Cycloaddition verloren und sind an Luft und Licht haltbar. Tauscht man einen oder beide aromatischen Substituenten an C-1 und C-4 gegen Methyl aus, dann sind die Thiazolium-5-thiolate nicht mehr so stabil. 41a ist eine



	R ¹	R ²
<u>a</u>	CH ₃	CH ₃
<u>b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃
<u>c</u>	CH ₃	C ₆ H ₅

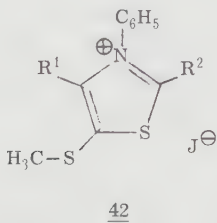
gelbgrüne Verbindung mit Zersetzungspunkt bei 218-220°C. Im NMR-Spektrum erscheinen neben den Aromatensignalen zwei Singulett bei τ 7.58 und 7.90.

Die Darstellung von 41a aus 39a in situ mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff gelang zu 56%. Daneben trat eine Verbindung auf, die sich in Kap. C, 3 als Produkt der Weiterreaktion von 41a erweist. Die beiden Thiazolium-5-thiolate 41b und 41c besitzen nur jeweils eine Methylgruppe. Sie wurden in situ durch Umsetzung der Acylaminosäuren 39b und 39c mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff dargestellt, da die entsprechenden Oxazolium-5-olate 40b und 40c nicht stabil sind. Die Ausbeute an 41b betrug 41%; die olivgrünen Kristalle zersetzen sich bei 234-236°C. Im NMR-Spektrum entspricht das Methyl-Singulett bei τ = 7.52 dem Signal bei τ = 7.58 in 41a. Ebenso wie 41a reagierte 41b unter den Bedingungen seiner Darstellung mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff weiter, was der Ausbeute an 41b abträglich ist.

41c ließ sich quantitativ gewinnen, hat einen Zersetzungspunkt von 232-233°C und reagierte mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff nicht weiter. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril erhielt man schwarzgrün glänzende Kristalle, die beim Erhitzen auf ca. 200°C rotbraun wurden. Das Methyl-Singulett erscheint im NMR bei τ = 7.78, verglichen mit 41b hochfeldverschoben, da C-4 eine höhere Elektronendichte besitzt als C-2.

2. Reaktion mit Methyljodid

Die leicht exotherme Methylierung der Thiazolium-5-thiolate mit Methyljodid in Acetonitril (Lit. 21) vollzog sich am exocyclischen Schwefel; die 5-Methylmercaptothiazolium-jodide 42 a-c fielen nahezu quantitativ an.



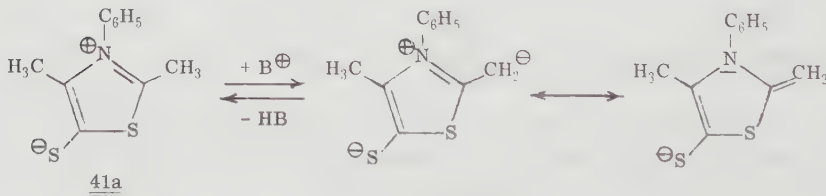
	R ¹	R ²
<u>42a</u>	CH ₃	CH ₃
<u>42b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃
<u>42c</u>	CH ₃	C ₆ H ₅

Im NMR-Spektrum tritt zusätzlich ein Methyl-Singulett bei $\tau = 7.10 - 7.21$ für das SCH_3 auf.

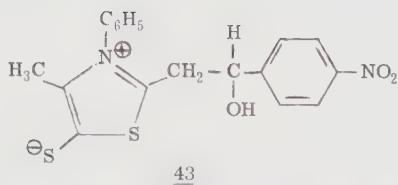
3. Umsetzung mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff

Wie oben erwähnt, schränkt eine Folgereaktion die Ausbeuten an 41a und 41b ein. Man isolierte jeweils ein weiteres Produkt, das nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung einem 1 : 1 : 1 -Addukt aus Thiazolium-5-thiolat, Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff minus 1 Mol Wasser entsprach (Lit. 21). Ein solches Produkt trat bei der Darstellung von 41c nicht auf.

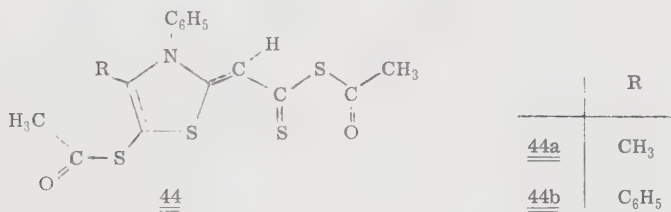
Die isolierten Thiazolium-5-thiolate 41a und 41b reagierten mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff, wie erwartet, zu obigen Addukten weiter; aus 41a erhielt man so 67% orangefarbener Kristalle von $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_4$. Die Tatsache, daß 41c unter den genannten Bedingungen nicht weiterreagierte, legt nahe, daß die 2-Methylgruppe des Heterocyclus zur Bildung der Folgeprodukte notwendig ist. Diese Methylgruppe sollte acid sein, da die Deprotonierung zu einer Methylenbase führt. Als Enamin sollte die Methylenbase zur Weiterreaktion mit elektrophilen Agentien befähigt sein. Die Acidität von Methylgruppen in Nachbarschaft zu Immonium-Stickstoff ist wohlbekannt (Lit. 25, 26).



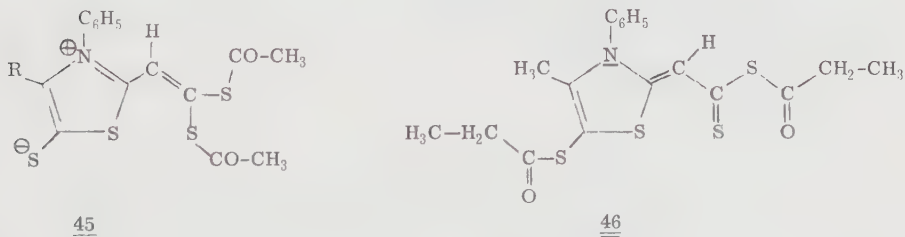
Die Umsetzung von 41a mit 4-Nitrobenzaldehyd in Acetonitril nach Zugabe eines Tropfens Piperidin erbrachte 10% schwarzgrüne Kristalle, deren Elementaranalyse mit 43 vereinbar ist. Auch in anderen, ähnlich gelagerten Fällen unterbleibt die Wasserabspaltung nach Reaktion mit 4-Nitrobenzaldehyd (Lit. 26).



Zurück zu den unbekannten Produkten, die durch Weiterreaktion von 41a und 41b mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff entstanden! Als Strukturformeln erscheinen mir 44a und b am wahrscheinlichsten. Es handelt sich um gemischte



Anhydride der Essigsäure und einer Dithiocarbonsäure, die das Strukturelement eines vinylogenen Thioamids enthält. Auch an 45 ließ sich denken, das noch über die Thiazolium-thiolat-Gruppe verfügt und an der 2-ständigen Vinylgruppe zwei Acetylthio-Reste trägt.



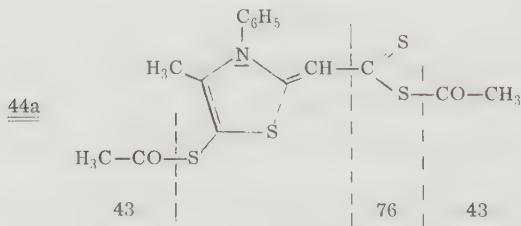
Wie sind die chemischen und spektralen Befunde mit den Strukturen 44 und 45 vereinbar? In Methyljodid wurde 44a nicht wie die mesoionischen Thiazolium-5-thiolate entfärbt, die orangefarbene Farbe von 44a blieb erhalten. Erst nach 2-3

Tagen wurde die Reaktionslösung dunkel und gab kein definiertes Produkt. Der exo-ständige Schwefel ist sehr wahrscheinlich bereits substituiert, was für 44a spricht; 45 sollte glatt mit Methyljodid reagieren.

Andererseits lassen sich die Jodmethyle 42a und 42b nicht mehr mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff umsetzen. Der unsubstituierte exo-ständige Schwefel scheint für die Bildung der 1:1:1-Addukte notwendig zu sein.

41a zeigt im NMR zwei Methyl-Singulets bei $\tau = 7.58$ und 7.90 , 44a hat deren drei bei 7.51 , 7.79 und 7.98 (Abb. 1). Die fast unveränderte Lage der Signale bei $\tau = 7.51$ und 7.98 ließ anfangs vermuten, daß beide Methylgruppen von 41a in 44a unverändert erhalten geblieben sind. Erst die Umsetzung von 41a mit Propionsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff zu 79% 46 lehrte, daß eine Methylgruppe von 41a im Laufe der Reaktion verschwindet. Nur das Methyl-Singulett bei $\tau = 7.99$ bleibt in 46 erhalten; daneben treten die Signale zweier nicht-äquivalenter Äthylgruppen auf (Abb. 2). Das olefinische Proton von 44a verbirgt sich laut Integration (6H) unter den aromatischen Protonen. Der niedrige τ -Wert des olefinischen Protons ist erstaunlich, spricht aber mangels Erfahrung nicht gegen 44. Bei der später beschriebenen Verbindung 49, deren Doppelbindungssystem dem der Alternativstruktur 45 ähnlich ist, erscheint das olefinische Proton bei $\tau = 3.96$ als Singulett.

Im IR-Spektrum von 44a treten zwei Carbonylbanden bei 1707 und 1692 cm^{-1} auf. Diese Lage ist mit zwei Thiolester-Gruppen vereinbar, deren Carbonylbande im Bereich von 1710 bis 1695 cm^{-1} zu liegen pflegt (Lit. 27). Für Struktur 45 würde man nur eine Carbonylbande erwarten.



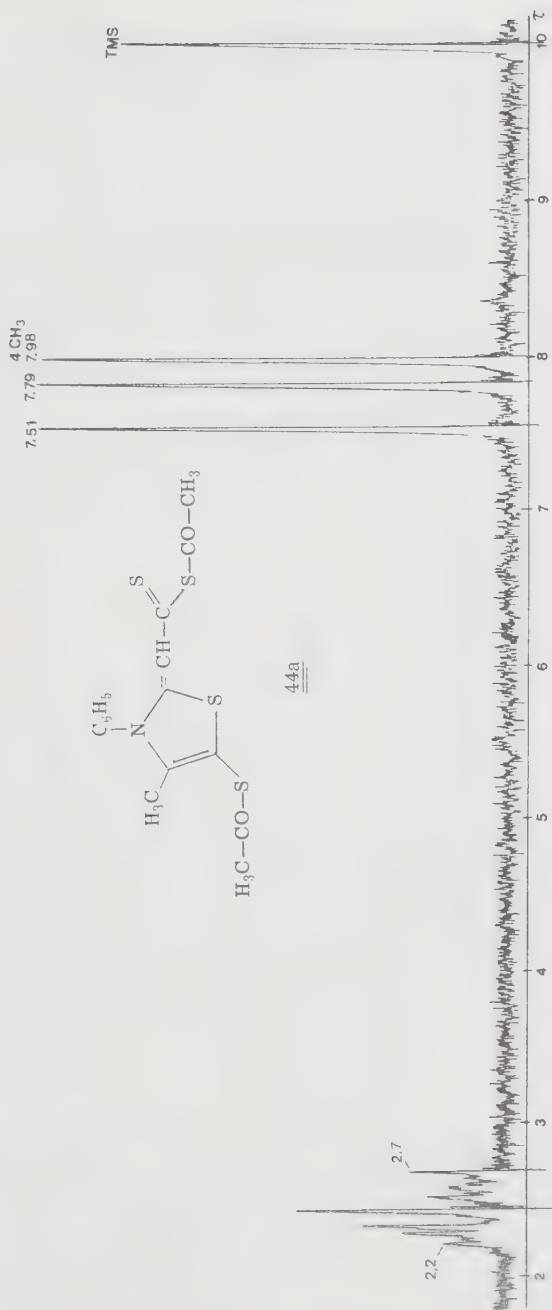


Abb. 1 ¹H-NMR-Spektrum von 44a in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

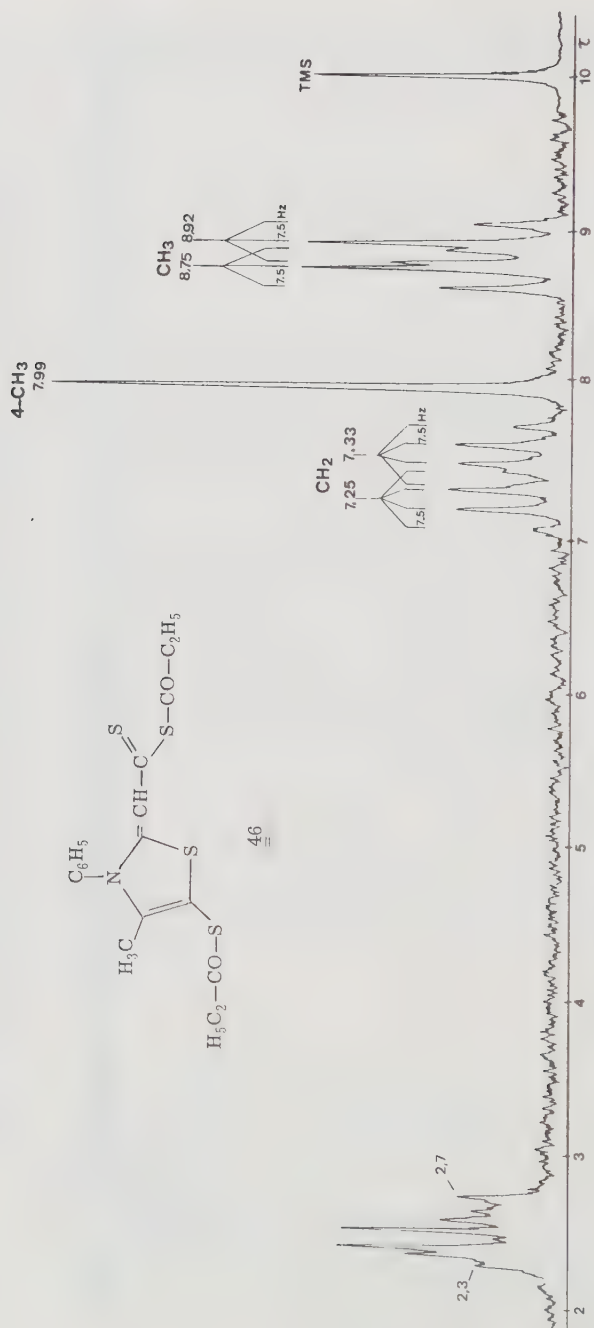
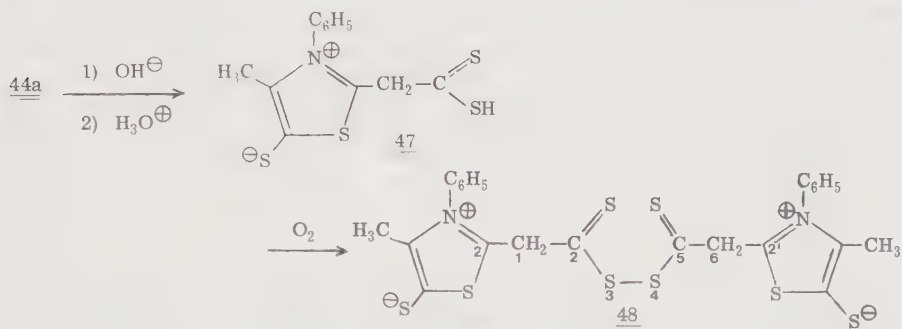


Abb. 2 1H -NMR-Spektrum von 46 in $CDCl_3$, bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

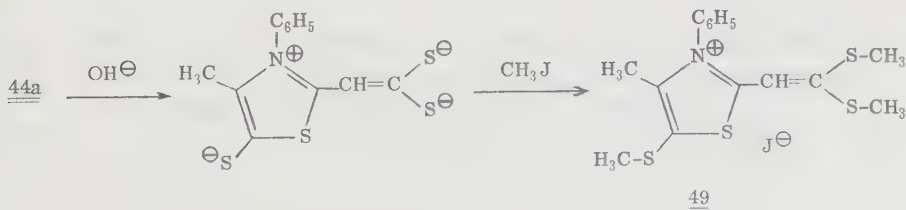
Auch aus dem Massenspektrum ergibt sich kein Widerspruch gegen Struktur 44a.

Die gestrichelten Linien geben die m/e-Quotienten der Bruchstücke an, die mit starken Intensitäten gefunden wurden. Allerdings läßt auch 45 ein ähnliches Spektrum erwarten.

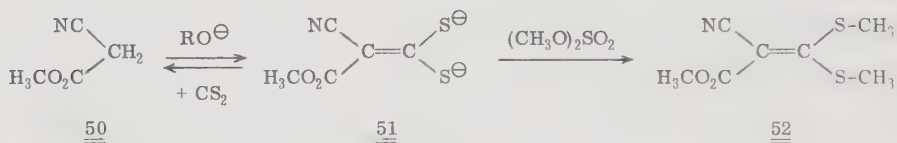
Schließlich wurde 44a mit 5proz. alkoholischem Kaliumhydroxid rückflußgeköcht. Nach Ansäuern wurde über die Methylenchlorid-Phase eine orangerote Verbindung kristallisiert, die sich anschließend in keinem Lösungsmittel mehr lösen ließ, auch nicht mehr in Methylenchlorid. Die Kristalle sind sehr wahrscheinlich das Disulfid 48. Wie ist 48 entstanden?



Aus der alkalischen Hydrolyse von 44a und nachfolgendem Ansäuern ging die Dithiosäure 47 hervor; deren Oxidation durch Luftsauerstoff zum Dehydro-dimeren 48 ist ein bekannter Reaktionstyp (Lit. 28). Neben einer korrekten Elementaranalyse stützt das Massenspektrum den Strukturvorschlag. Der höchste Peak erscheint bei m/e = 221, was dem Monomeren minus CS_2 entspricht. Acetylgruppen mit m/e = 43 treten nicht mehr auf.



Gab man nach alkalischer Hydrolyse von 44a zu der roten Lösung Methyljodid im Überschuß hinzu, so entfärbte sie sich schlagartig. Es wurden 39% farbloser Nadeln der permethylierten Verbindung 49 isoliert. Im NMR-Spektrum erscheinen vier Methyl-Singulets (Abb. 3). Das Singulett bei $\tau = 3.96$ entspricht dem olefinischen Proton. Ketenthioketale vom Typ 49 sind bekannt. Man kann sie aus CH-aciden Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff unter Basenkatalyse und anschließender Methylierung gewinnen. So reagiert Cyanessigsäure-methylester (50) mit Schwefelkohlenstoff und Alkoholat zum Dianion 51 der α -Cyano- α -carbomethoxy-dithioessigsäure. Mit Dimethylsulfat entsteht daraus 2,2-Bismethylmercapto-1-cyan-acrylsäuremethylester (52) (Lit. 29).



Die Umsetzung von 51 mit Acylierungsmitteln ergibt hingegen kein 2,2-Bisacylmercapto-Derivat, sondern Folgeprodukte. Nur in wenigen Fällen wurde in geringer Ausbeute Acylierungsprodukte von Dianionen wie 51 erhalten (Lit. 29); Acetophenon als CH-acide Verbindung lieferte ein solches Produkt (Lit. 30).

Wie läßt sich unter Berücksichtigung aller Befunde die Bildung von 44a deuten? Als einleitender Reaktionsschritt ist die Acylierung des exo-ständigen Schwefels in 41a mit Acetanhydrid anzunehmen. Das freiwerdende Acetatanion wirkt als Base und abstrahiert ein Proton von der aciden 2-Methylgruppe. Die Methylenebase reagiert mit Schwefelkohlenstoff, worauf das Dithiocarboxylat-anion von Acetanhydrid acyliert wird. Das freigesetzte Acetation deprotoniert wiederum die acide Methylengruppe, wobei 44a entsteht. Dieser Mechanismus macht verständlich, warum das Jodid 42a unter gleichen Bedingungen nicht reagiert. Die einleitende Acylierung am Schwefel, bei der es zur Freisetzung der Base Acetat kommt, kann nicht erfolgen.

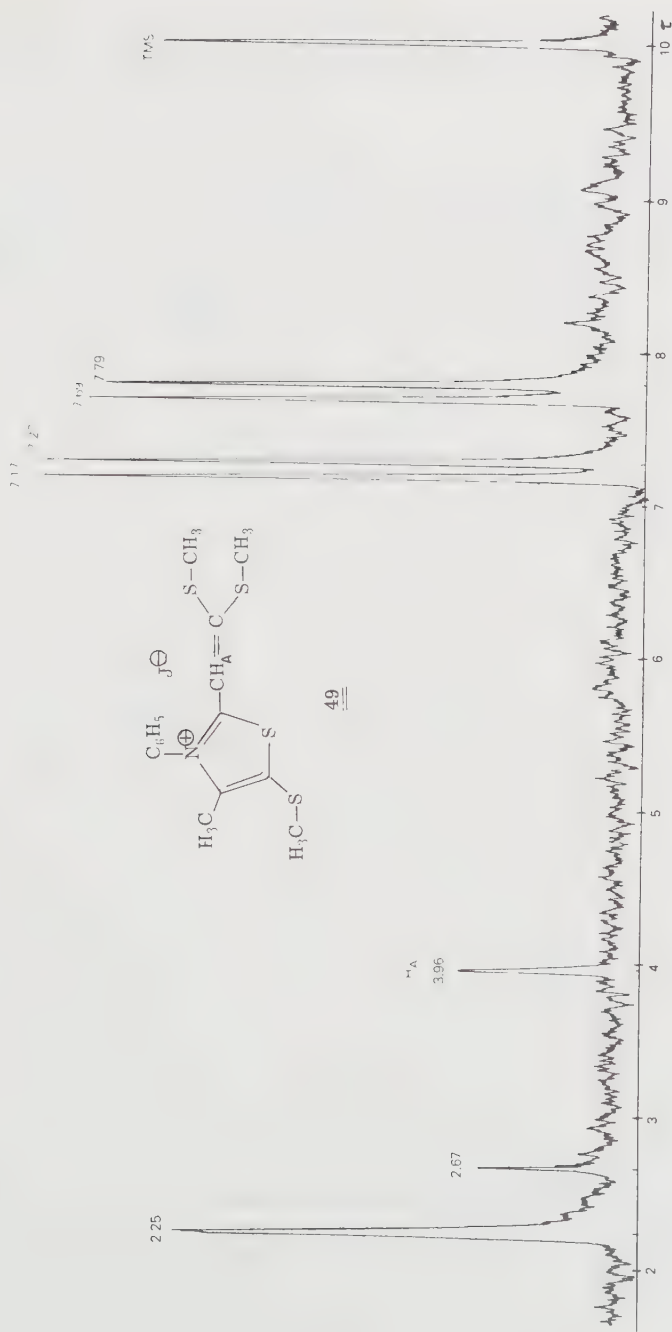


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum von 49 in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

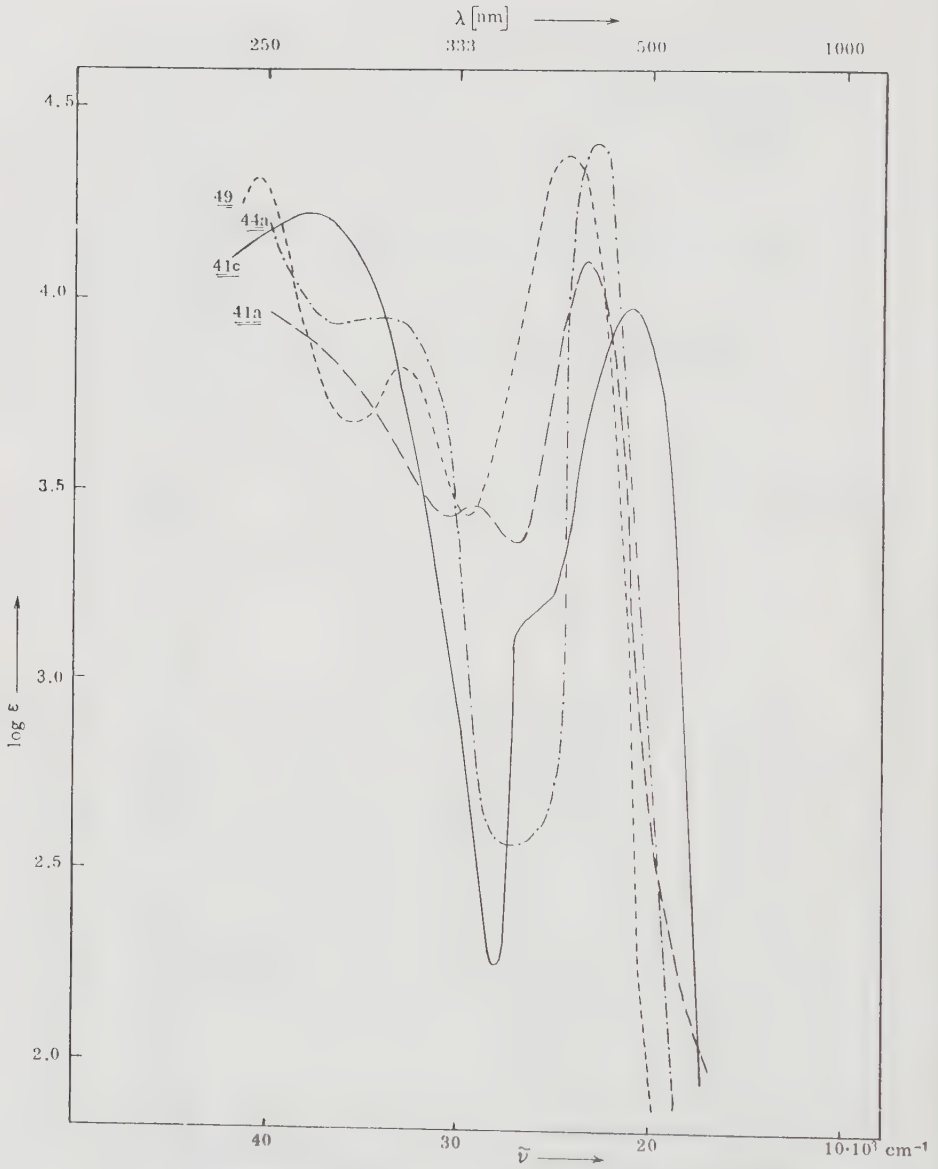
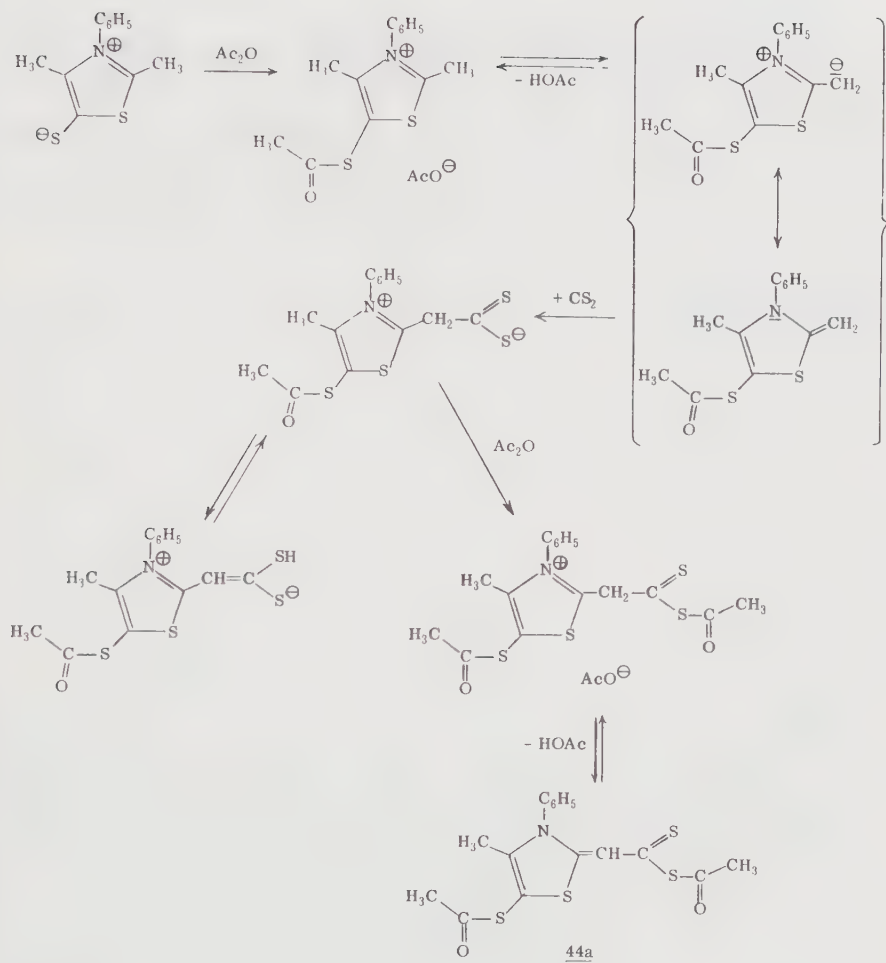


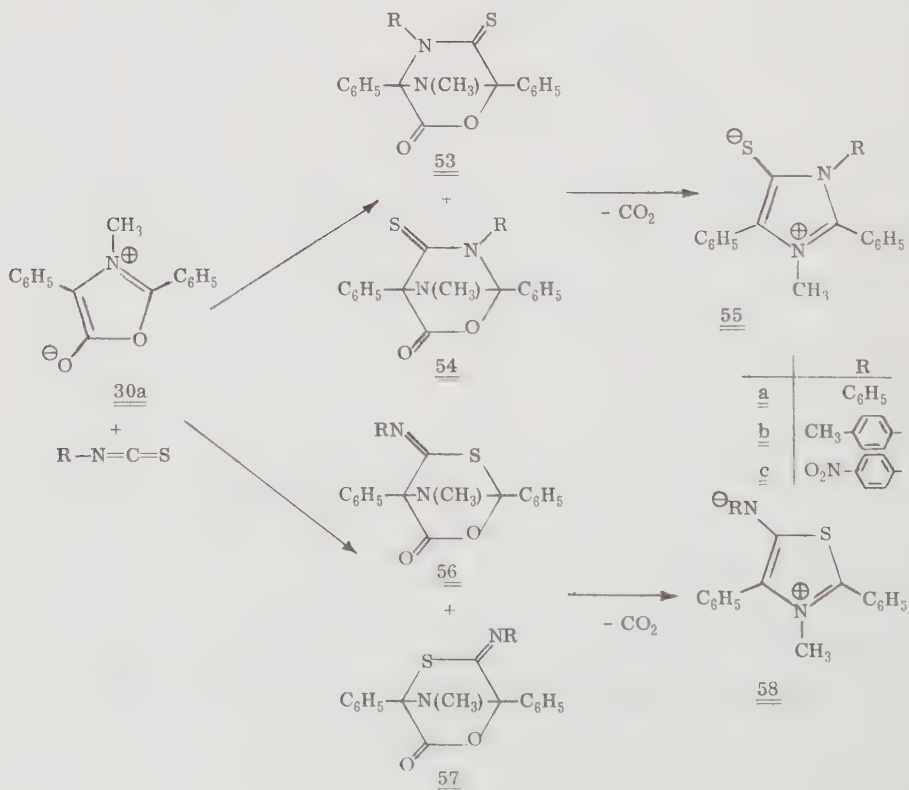
Abb. 4 UV-Absorption der Verbindungen 41a und c, 44a und 49 in Methylenchlorid



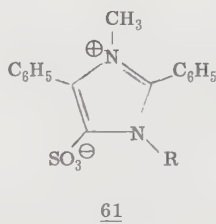
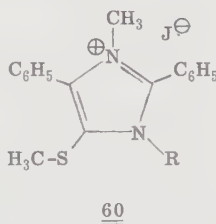
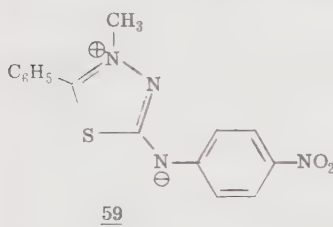
III. Mesoionische Oxazolone und Isothiocyanate

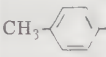
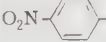
A. Frühere Versuche

Die Umsetzung von Oxazolium-5-olaten mit Isothiocyanat erfolgt wie mit Schwefelkohlenstoff unter Freisetzung von Kohlendioxid; der Mechanismus dürfte ebenfalls derselbe sein (Kap. II. A). Im Gegensatz zum Schwefelkohlenstoff besitzen Isothiocyanate eine CS- und eine CN-Doppelbindung, die u.U. um den 1,3-Dipol konkurrieren. Beim Angriff auf die CN-Doppelbindung könnten die Bicyclen 53 oder 54 entstehen, die unter CO₂-Abspaltung in 55 übergehen. Eine Anlagerung an die CS-Doppelbindung würde zu den Bicyclen 56 oder 57 führen, aus denen sich unter CO₂-Entbindung 58 bildet.



Schaefer setzte 30a mit Phenylsenföl um und erhielt je nach Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Produkte (Lit. 31). Wurde das Reaktionsgemisch langsam in Toluol von 20°C auf 70°C erwärmt, ließ sich in 85% Ausbeute eine Verbindung isolieren, die gegen Säure und Base stabil war und mit Methyljodid exotherm reagierte. Dieser Verbindung wurde die Struktur 55a zugeordnet. Brachte Schaefer die Reaktanten in Xylol in ein vorgeheiztes Ölbad von 70°C, so wurde zu 68% eine Verbindung gefaßt, der die Struktur 58a zugeschrieben wurde und die im IR eine Bande bei 1690 cm⁻¹ besaß. 58a soll sich nach Schaefers Angaben unter Säurekatalyse in 55a umlagern und mit Methyljodid nicht reagieren.



	R
<u>a</u>	C ₆ H ₅
<u>b</u>	CH ₃ - 
<u>c</u>	O ₂ N- 

Bei ähnlich gebauten Verbindungen aus der Thiadiazolium-imin-Reihe, wie 59, fand Hamprecht, daß diese durch Säuren lediglich protoniert und bei nachfolgendem Triäthylamin-Zusatz wieder zurückgewonnen werden können. Die Umsetzung mit Methyljodid verlief bei 59 ebenfalls ergebnislos (Lit. 32).

B. Gibt es eine Anlagerung an die CS-Doppelbindung?

Die Versuche von Schaefer wurden wiederholt. Führt man die Umsetzung von 30a mit Phenylisothiocyanat bei 80°C in Toluol durch, erhielt man unter Freisetzung von Kohlendioxid in 81% Ausbeute gelbe, verfilzte Nadeln (Produkt A), die sich bei 200°C zersetzten; im IR war eine mittelstarke Bande bei 1683 cm⁻¹ zu beobachten. Bei Raumtemperatur verlief die Gasentwicklung wesentlich langsamer. Man iso-

lierte zu 73% orangegelbe Kristalle (Produkt B) mit Zersetzung bei 208-210°C. Die Bande bei 1683 cm⁻¹ trat nicht mehr auf. Beim Umkristallisieren des erstgenannten Produkts A mit Absorption bei 1683 cm⁻¹ aus Äthanol entstand zu 75% das Isomere B ohne diese Absorption. Die Frage, unter welchen Bedingungen sich die Isomeren 55 bzw. 58 bilden, sollte durch die Reaktion mit Methyljodid und Oxidation mit Wasserstoffperoxid entschieden werden. Nur vom exo-ständigen Schwefel in 55, nicht aber vom exo-ständigen Stickstoff in 58, waren Oxidierbarkeit und Reaktion mit Methyljodid zu erwarten (Lit. 32).

Die beiden Produkte A und B ergaben mit Methyljodid in beiden Fällen das gleiche Jodmethylat 60a in 40% bzw. 75% Ausbeute. In dessen NMR-Spektrum erschienen zwei Singulettts bei $\tau = 7.90$ und 6.40 , die der SCH₃- bzw. NCH₃-Gruppe entsprachen. Auch die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig lieferte in beiden Fällen dasselbe Thiazolium-5-sulfonat 61a mit Zersetzungspunkt von 315-318°C in 79% bzw. 84% Ausbeute. Wurde die Oxidation im Alkalischen durchgeführt, so reagierte nur das Produkt B, das bei Raumtemperatur aus 30a und Phenylsenföl entstanden war, innerhalb von 2 Tagen bei 20°C in 70% Ausbeute zu 61a. Das Produkt A der Umsetzung bei 80°C wurde nach 10 Tagen zu 90% zurückgewonnen. Diese Befunde lassen vermuten, daß sich bei der Reaktion von 30a mit Phenylisothiocyanat Isomerengemische bilden. Das Produkt A enthält viel, das Produkt B wenig von einem labilen Isomeren, das beim Erwärmen im Solvens in das stabile übergeht. Es verdiente Beachtung, daß die Reaktionssysteme von Anfang bis Ende heterogen sind. Das Münchnon 30a geht langsam in Lösung, wobei sich das bzw. die Produkte bereits abscheiden.

Um die NMR-Spektroskopie zur Unterscheidung heranzuziehen, wurde 30a mit p-Tolyliisothiocyanat umgesetzt. Von den beiden möglichen Produkten 55b und 58b sollte bei 58b das CCH₃-Singulett bei höherem Feld erscheinen, da hier der p-Tolylrest negative Ladung übernimmt. Bei der Reaktion bei Raumtemperatur in Acetonitril schieden sich 96% gelbe Kristalle ab; gegen 40°C wurden die Kristalle violett und nach einiger Zeit wieder gelb. Löste man das Rohprodukt in Acetonitril, Äthanol, Äther, Benzol o. a., so trat eine intensive Violettfärbung auf, die bei Raumtemperatur nach ca. 30 min wieder verschwand und einer hellgelben Farbe Platz machte. Das NMR-Spektrum der violetten Lösung zeigte ein Singulett bei $\tau = 6.44$ (NCH₃) und zwei weitere Singulettts bei 7.70 und 7.72 im Verhältnis 1 : 2,

die p-Tolyl-Gruppen zugeordnet werden können. Bei der Umsetzung wären somit $\frac{1}{3}$ 55b und $\frac{2}{3}$ 58b entstanden. Nach Verschwinden der violetten Farbe traten nur noch zwei Methyl-Singulets bei $\tau = 6.44$ (NCH_3) und 7.69 (CCH_3) auf. Es handelt sich dabei um das reine Isomere 55b mit exo-ständigem Schwefel, denn es ist identisch (IR-Vergleich) mit dem Produkt, das aus 30a und p-Tolylsenföl bei 80°C in Acetonitril in 87% Ausbeute gebildet wurde. Dessen Umsetzung mit Methyljodid lieferte zu 82% farblose Kristalle von 60b mit Schmelzpunkt von $234\text{--}236^\circ\text{C}$. Im NMR-Spektrum erschienen drei Singulets bei $\tau = 6.38$ (NCH_3), 7.69 (CCH_3) und 7.88 (SCH_3). Auch die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig ergab zu 93% 61b.

Obwohl sich die NMR-Befunde mit dem Auftreten des mesoionischen Thiazolium-5-imins 58b als Primärprodukt im Einklang befinden, ist es nicht gelungen, dieses Isomere in Reinsubstanz zu isolieren. Weder fraktionierte Kristallisation, Dünnschichtchromatographie noch der Versuch, das labile Isomere 58b im unpolaren Cyclohexan auszufällen und so vor weiterer Umlagerung zu bewahren, führten zum Erfolg. Die violette Farbe dürfte auf eine Zwischenstufe der Umlagerung des labilen zum stabilen Isomeren zurückgehen. Es sei zugegeben, daß ich keinen plausiblen Formelvorschlag für eine offenkettige Zwischenstufe der Umlagerung zu machen vermag. Für das labile Isomere müssen daher neben der Struktur eines Thiazolium-imins 58 auch andere Möglichkeiten diskutiert werden.

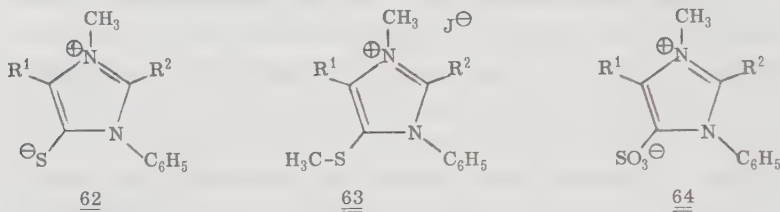
Auch die Umsetzung von 30a mit p-Nitro-phenylisothiocyanat ergab nicht das Addukt mit exo-ständigem Stickstoff, obwohl die Nitrogruppe die negative Ladung besonders gut stabilisieren sollte, sondern in 61% Ausbeute 55c. Der exo-ständige Schwefel wurde wieder durch Reaktion mit Methyljodid zu 60c nachgewiesen.

C. Regioselektivität der Addition an Phenylisothiocyanat

Ebenso wie bei den Untersuchungen zur Regioselektivität der Addition an Schwefelkohlenstoff (Kap. II. B) wurden die unsymmetrisch substituierten Oxazolium-5-olate mit Phenyl- und p-Tolyl-Rest (30d und 30e) als Ausgangssubstanzen verwendet. Um bei deren Umsetzung mit Phenylisothiocyanat nur die stabilen Addukte an die CN-Doppelbindung mit exo-ständigem Schwefel zu erhalten, wurde in siedendem Acetonitril gearbeitet. Eine IR-Bande bei 1683 cm^{-1} , die oben dem Isomeren mit exo-ständigem Stickstoff zugeschrieben wurde (Kap. III. A und B), trat bei keinem der

Produkte auf. Die Methylierung von 62a, b zu 63a, b in 74% bzw. 73% Ausbeute ließ keinen Zweifel am exo-ständigen Schwefel.

Bei der Addition von 30d und 30e an die CN-Doppelbindung des Phenylisothiocyanats sind jeweils zwei Regioisomere möglich, 62a und 62b.



	R ¹	R ²
<u>a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃
<u>b</u>	CH ₃	C ₆ H ₅

Bei der Reaktion von 30d ließen sich in 91% Ausbeute gelborange Nadeln mit Schmelzpunkt von 232-234⁰C isolieren. Im NMR fand man zwei Methyl-Singulets bei τ = 7.69 und 6.46, die der C-Methyl- bzw. N-Methyl-Gruppe entsprachen. Die Umsetzung von 30e ergab zu 87% gelbe Kristalle eines Isomeren mit Schmelzpunkt von 202-203⁰C. Zwei Methyl-Singulets erschienen im NMR bei τ = 7.62 (CCH₃) und 6.45 (NCH₃). In Analogie zu 34d und 34e legt die Lage der p-Tolyl-Singulets nahe, daß aus 30d das Imidazolium-5-thiolat 62b und aus 30e die Verbindung 62a hervorgegangen ist. Das p-Tolyl-Signal von 62a erscheint auf Grund der geringeren Elektronendichte am C-2 des Heterocyclis bei kleinerem τ -Wert als das von 62b.

Um festzustellen, ob bei den Umsetzungen Isomerengemische entstanden sind, wurden die Mutterlaugen NMR-spektroskopisch untersucht. Ein Eichgemisch, das die Isomeren 62a und 62b im Verhältnis 2 : 1 enthielt, wies deutlich getrennte p-Tolyl-Signale bei τ = 7.64 und 7.72 (Abstand 4.8 Hz) auf, während die N-Methyl-Signale bei τ = 6.50 zusammenfielen. In der Mutterlauge von 62a erschien neben dem Signal bei τ = 7.64 ein halb so großer, nur an der Spitze getrennter Peak bei 7.68 (Abstand 2.4 Hz), der vermutlich nicht dem Isomeren 62b zuzuordnen ist. Sollte die Konzentrationsabhängigkeit des Peaks von 62b bei 7.72 größer sein als erwartet, dann

schließt man aus der Signalgröße, daß weniger als 5% 62b entstanden sind, denn 87% 62a wurden in Reinsubstanz gefaßt. Kristalle ließen sich aus der Mutterlauge nicht mehr isolieren. Das NMR-Spektrum der Mutterlauge von 62b zeigte neben dem Hauptsignal bei $\tau = 7.68$ noch Nebenpeaks, die um 2.2 Hz tieffeld- und um 2.0 bzw. 4.2 hochfeld-verschoben sind. Wenn überhaupt, dann deutet der tieffeldverschobene Peak eine geringe Verunreinigung durch 62a an. Auch hier konnten aus der Mutterlauge keine weiteren Kristalle isoliert werden.

Daß die Strukturen 62a und 62b richtig zugeordnet wurden, belegt der Abbau zu Imidazolen und der Vergleich mit Präparaten aus unabhängigen Synthesen. Dazu wurden 62a und b zuerst mit Wasserstoffperoxid in Eisessig zu den hochschmelzenden Sulfonaten 64a und b oxidiert, die zu 93% bzw. 86% anfielen. Die Hydrolyse zu den Imidazolen erfolgte mit konz. Salzsäure bei 205°C bzw. 170°C. Aus 64a bildeten sich 39% 68a mit Schmelzpunkt von 107-108°C und einem p-Tolyl-Singulett bei $\tau = 7.71$. 68b isolierte man nach Hydrolyse von 64b zu 47% mit Schmelzpunkt 112-113°C; das Methyl-Singulett des p-Tolyls trat bei $\tau = 7.63$ auf. Neben den unterschiedlichen Schmelzpunkten und den verschiedenen τ -Werten der C-Methyl-Signale ermöglichen die IR-Spektren eine eindeutige Unterscheidung. Die C_6H_5 -Wagging-Schwingung von 68a verursacht bei 729 cm^{-1} eine starke Absorption, die bei 68b weit weniger intensiv ist. Im Preßling-Spektrum von 68a treten bei 825 und 820 cm^{-1} zwei eng nebeneinander liegende Banden auf, die nur an den Maxima getrennt sind und auf die C_6H_4 -Wagging-Schwingung des p-Tolyl-Restes zurückgehen; 68b zeigt nur eine einzige Bande bei 825 cm^{-1} .

Die unabhängige Synthese der Imidazole erfolgte in drei Schritten:

Durch Umsetzung von ω -Bromacetophenon mit Anilin (Lit. 47) erhielt man zu 52% 65a, dessen Acylierung mit p-Toluylochlorid in 76% Ausbeute 66a ergab. Mit einem Äquivalent Phosphorpentachlorid in Chloroform und nachfolgendes Einleiten von Ammoniak (Lit. 48) wurde 66a zu 30% in 68a übergeführt, das bei 105-106°C schmolz. Daneben ließ sich zu 27% das Hydroxy-imidazolin 67a isolieren, das unter Wasserabspaltung bei 170-172°C schmolz und in 68a überging. 4-Methyl- ω -bromacetophenon und Anilin ergaben in 63% Ausbeute 65b, das mit Benzoylochlorid zu 97% 66b lieferte. Dessen analoge Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak erbrachte in 29% Ausbeute 68b mit Schmelzpunkt von 112-113°C;

EXPERIMENTELLER TEIL

IV. Allgemeines

A. Ausgangsmaterialien

1. Isochinolin-N-oxid (9): Lit. 33.
2. Chinolin-N-oxid: Lit. 34.
3. Chinoxalin-N-oxid (24): Lit. 35.
4. p-Tolylisothiocyanat: Lit. 36.
5. Benzoylisocyanat: Lit. 37.
6. N-Sulfinylanilin (14a): Lit. 38.
7. N-Sulfinyl-4-chlorbenzolsulfonamid (14b): Lit. 38.
8. 4-Nitrophenylisocyanat: Lit. 39.
9. 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-olat (30a): Lit. 40.

Es wurde aus einer größeren Menge Acetonitril umkristallisiert als in der Literatur angegeben. Acetanhydrid wurde nicht zugesetzt, weil 30a sich dann als besser lagerfähig erwies.

10. 3-Methyl-2-phenyl-4-[4-methoxyphenyl]-oxazolium-5-olat (30b): Lit. 40.
11. 3-Methyl-4-phenyl-2-[4-methoxyphenyl]-oxazolium-5-olat (30c): Lit. 40.
12. 3-Methyl-4-phenyl-2-[p-tolyl]-oxazolium-5-olat (30d)

N-Methyl-C-phenylglycin wurde nach der Verfahrensweise der Lit. 40 mit p-Toluychlorid acyliert. Die N-Acylaminosäure nahm man nach Ansäuern der wäßrigen Lösung in Benzol auf. Nach 7 h im Kühlschrank kristallisierte sie aus (59%). Cyclisierung des N-Methyl-N-(p-toluy)-phenylglycins, Schmp. 48-51°C, bei 55°C lieferte zu 67% orangegelbe Kristalle von 30d mit Schmp. 168-170°C (Zers.).

(S 30) 3.42 mg Substanz, 9.650 mg CO₂, 1.700 mg H₂O;

2.775 mg Substanz, 0.132 ml N₂ bei 26°C und 725 Torr.

C₁₇H₁₅NO₂ (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28

Gef. C 77.00 H 5.56 N 5.18

13. 3-Methyl-2-phenyl-4-(p-tolyl)-oxazolium-5-olat (30e)

Nach der Verfahrensweise von Lit. 40 wurde N-Methyl-C-[p-tolyl]-glycin mit Benzoylchlorid umgesetzt. Das sich beim Ansäuern abscheidende zähflüssige Öl

kristallisierte in 12 h (64%). Nach Umkristallisieren aus Benzol wurde das N-Benzoyl-N-methyl-C-(p-tolyl)-glycin, Schmp. 75-80°C, mit Acetanhydrid bei 50°C cyclisiert. In 74% Ausbeute erhielt man 30e in hellroten Kristallen mit Schmp. 145-146°C (Zers.).

(S 27) 4.128 mg Substanz, 11.620 mg CO₂, 2.080 mg H₂O;

3.236 mg Substanz, 0.161 ml N₂ bei 27°C und 726 Torr.

C₁₇H₁₅NO₂ (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28

Gef. C 76.82 H 5.64 N 5.40

14. N-Acetyl-N-phenylalanin (39a): Lit 19.

15. N-Benzoyl-N-phenylalanin (39c)

42.6 g (220 mmol) 2-Anilinopropionsäure-äthylester (Lit. 41) wurden in 100 ml Benzol mit 35 ml (250 mmol) Triäthylamin versetzt. Man rührte langsam 32.1 g (228 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml Benzol ein. Nach 2 h wusch man mit Wasser, trocknete die Benzolphase mit Magnesiumsulfat, zog das Benzol ab und erhielt ein Öl, das mit 21 g (370 mmol) KOH in 150 ml Äthanol bei Raumtemp. hydrolysiert wurde. Nach 15 h verdünnte man mit 250 ml Wasser und säuerte mit konz. Salzsäure an. Ausschütteln mit Methylenchlorid und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther ergab 56 g (208 mmol, 94%) farbloser Kristalle mit Schmp. 133-134°C.

(S 98) 5.080 mg Substanz, 13.326 mg CO₂, 2.540 mg H₂O;

2.859 mg Substanz, 0.147 ml N₂ bei 26°C und 725 Torr.

C₁₆H₁₅NO₃ (269.3) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20

Gef. C 71.59 H 5.59 N 5.60

16. N-Acetyl-N-phenyl-C-phenyl-glycin (39b)

20.0 g (78.3 mmol) 2-Anilino-phenylestigsäure-äthylester (Lit. 42) wurden mit 30 ml Acetanhydrid 2, 5 h rückflußgeköcht. Nach Abziehen restlichen Acetanhydrids i. Vak. wurde der ölige Rückstand mit 10 g Kaliumhydroxid in 35 ml Äthanol versetzt. Nach 2 h zog man den Alkohol am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wurde mit 50 ml Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Ausschütteln mit Methylenchlorid und Umkristallisieren aus Benzol lieferte 20.9 g (77.6 mmol, 99%) farbloser Kristalle mit Schmp. 158-159°C.

(S 84) 4.440 mg Substanz, 11.623 mg CO₂, 2.220 mg H₂O;

3.475 mg Substanz, 0.173 ml N₂ bei 25°C und 725 Torr.

C₁₆H₁₅NO₃ (269.29) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20

Gef. C 71.44 H 5.59 N 5.42

Alle anderen Ausgangsmaterialien waren kommerziell erhältlich oder waren im Arbeitskreis vorhanden.

B. Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden gemäß den Vorschriften von Bunge (Lit. 43) gereinigt.

C. Physikalische Meßgeräte

1. Kernresonanzspektrometer A 60, Hersteller Varian; alle τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard.
2. Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20 C, Hersteller C. Zeiss.
3. IR-Spektralphotometer Modell 125, Hersteller Perkin Elmer, Überlingen und IR-Spektrograph Modell III, Hersteller E. Leitz.

D. Apparaturen

Bei allen Umsetzungen mit Gasentwicklung wurde in Glaskolben gearbeitet, die über einen Rückflußkühler mit einer Gasbürette verbunden waren. Als Sperrflüssigkeit diente gesättigte Kochsalzlösung.

Bei Reaktionen mit Münchnonen wurde unter Stickstoff gearbeitet.

Zur Destillation von kleinen Mengen dienten aus einem Stück geblasene Mikrokölbchen mit einem Fassungsvermögen von 2-3 ml. Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde ein Schmelzpunktsblock, der durch ein Gasflamme erhitzt werden konnte, verwendet. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

V. Umsetzung heteroaromatischer N-Oxide mit kumulierten Systemen

A. Isochinolin-N-oxid (9)

1. Äthylisocyanat

a. 5.40 g (76.0 mmol) Äthylisocyanat wurden in 48 h einer Lösung von 1.45 g (10.0 mmol) 9 in 5 ml DMF bei 50°C zugesetzt; nach 80 h hatten sich 150 ml (75%) CO₂ gebildet. Überschüssiges Äthylisocyanat und DMF wurden i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 25 ml Äther gelöst und mit 25 ml 2N H₂SO₄ ausgeschüttelt. Alkalisch-machen der sauren Phase mit 2N NaOH und erneutes Ausschütteln mit 40 ml Äther lieferte 1.16 g (6.80 mmol, 68%) einer grünlichen Flüssigkeit, die bei 80-90°C (Bad/10⁻³ Torr übergang und kristallin erstarrte. Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab 1.07 g (6.21 mmol, 62%) farbloser Blättchen von 1-Äthylaminoisochinolin (11a) mit Schmp. 71-73°C.

IR(KBr): 3240 (NH); 1538, 1600, 1624 (Aromatenbanden, immer nach fallender Intensität geordnet); 1348 (C-N); 790, 745 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

(B II 2) 3.828 mg Substanz, 10.742 mg CO₂, 2.390 mg H₂O;

5.766 mg Substanz, 0.843 ml N₂ bei 25°C und 728 Torr.

C₁₁H₁₂N₂ (172.2) Ber. C 76.71 H 7.02 N 16.27

Gef. C 76.58 H 6.99 N 16.04

b. 720 mg (4.95 mmol) 9 wurden in 7 ml trockenem Benzol suspendiert und unter Rühren mit 353 mg (4.95 mmol) Äthylisocyanat versetzt. Da bei Raumtemp. keine Gasentwicklung zu beobachten war, erwärmte man 14 h auf 50°C. Der nunmehr homogenen Lösung wurden weitere 89.5 mg (1.26 mmol) Äthylisocyanat zugefügt. Nach Ende der Gasentwicklung (50 ml, 45%) zog man Benzol und restliches Äthylisocyanat ab und destillierte den öligen Rückstand im Hochvakuum. Bei 80-100°C(Bad)/10⁻⁴ Torr gingen 349 mg eines Öls über, das glasig erstarrte. Nach Lösen in Cyclohexan fielen 323 mg (1.88 mmol, 38%) farblose Blättchen von 11a mit Schmp. 70-71°C aus.

2. 4-Chlorphenylisocyanat

a. Der Lösung von 1.45 g (10.0 mmol) 9 in 10 ml DMF tropfte man unter Rühren 2.00 g (13.0 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat in 10 ml DMF zu. Nach 1 h bei 60°C

hatten sich 189 ml (89%) CO₂ entwickelt. Abziehen von DMF und Destillieren des Rückstandes bei 175-190°C(Bad)/10⁻³ Torr ergaben 2.24 g (8.79 mmol, 88%) 1-(4-Chloranilino)-isochinolin (11b) mit Schmp. 133-135°C. Umkristallisieren aus Methanol ergab 2.01 g (79%) 11b mit Schmp. 138-139°C; aus der Mutterlauge wurden weitere 180 mg (7%) 11b isoliert.

IR(KBr): 3260 (NH); 1520, 1597, 1624, 1563 (Aromatenbanden); 775, 794, 800, 744 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

(B III 1) 2.961 mg Substanz, 7.640 mg CO₂, 1.180 mg H₂O;
3.160 mg Substanz, 0.313 ml N₂ bei 25°C und 722 Torr.

C₁₅H₁₁N₂Cl (254.7) Ber. C 70.73 H 4.35 N 11.00

Gef. C 70.42 H 4.46 N 10.78

b. 1.60 g (10.4 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat wurden in 10 ml Acetonitril gelöst und zu 1.50 g (10.4 mmol) 9 in 10 ml Acetonitril getropft. Erst nach Erwärmen auf 40°C war eine Gasentwicklung zu beobachten, die mit 175 ml (73%) CO₂ beendet war. Nach Abziehen von Acetonitril und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol erhielt man 1.77 g (6.96 mmol, 69%) 11b mit Schmp. 137-138°C.

3. 4-Nitrophenylisocyanat

a. 1.70 g (10.4 mmol) 4-Nitrophenylisocyanat in 10 ml DMF wurden einer Lösung von 1.45 g (10.0 mmol) 9 unter Rühren zugetropft; die heftige Gasentwicklung war nach 30 min beendet. Es hatten sich 201 ml (90%) CO₂ gebildet und ein ockerfarbener Niederschlag war ausgefallen. Das nach Abdestillieren von DMF zu 96% anfallende Rohprodukt von 1-(4-Nitroanilino)-isochinolin (11c) besaß einen Schmp. von 160°C. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril erhielt man 2.38 g (8.97 mmol, 90%) gelber, verfilzter Nadeln mit Schmp. 214-215°C.

IR(KBr): 3410 (NH); 1542 und 1322 (NO₂); 1600, 1500, 1625 (Aromatenbanden); 749, 736 (Isochinolin-CH-Wagging); 845, 810, 804 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(B V 3) 3.753 mg Substanz, 6.738 mg CO₂, 1.380 mg H₂O;
2.799 mg Substanz, 0.363 ml N₂ bei 25°C und 722 Torr.

C₁₅H₁₁N₃O₂ (265.3) Ber. C 67.91 H 4.18 N 15.84

Gef. C 67.70 H 4.28 N 15.84

b. 1.31 g (9.10 mmol) 9 wurden in 10 ml Dioxan in der Wärme gelöst. Der abgekühlten Lösung tropfte man unter Rühren 1.48 g (9.10 mmol) 4-Nitrophenylisocyanat in 5 ml Dioxan zu. Die Reaktion verlief leicht exotherm. Es wurde 2 h auf 60°C erwärmt, wobei sich 150 ml (75%) CO₂ entwickelten. Dioxan wurde i. Vak. abgezogen und der gelbbraune Rückstand aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert. Man erhielt 780 mg (2.94 mmol, 32.0%) rotbrauner Prismen von 11c mit Schmp. 217-218°C.

4. 4-Äthoxyphenylisocyanat

2.45 g (16.9 mmol) 9 und 2.76 g (16.9 mmol) 4-Äthoxyphenylisocyanat in 10 ml DMF reagierten nur langsam bei Raumtemp.; mit 255 ml (68%) war die CO₂-Entwicklung nach 4, 5 h abgeschlossen. Nach Abziehen von DMF gingen aus dem zähflüssigen Rückstand bei 190-220°C(Bad)/10⁻⁴ Torr 2.04 g (7.72 mmol, 46%) 1-(4-Äthoxyanilino)-isochinolin (11d) mit Schmp. 128-129°C über. Umkristallisieren aus Methanol ergab 1.53 g 11d mit Schmp. 128-130°C.

IR(KBr): 3300 (NH); 1512, 1532, 1598, 1560, 1618 (Aromatenbanden); 1224 (C-O); 798, 742 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

(B IV 1) 3.890 mg Substanz, 11.039 mg CO₂, 2.100 mg H₂O;

2.484 mg Substanz, 0.245 ml N₂ bei 26°C und 720 Torr.

C₁₇H₁₆N₂O (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60

Gef. C 77.45 H 6.04 N 10.67

5. Benzoylisocyanat

Unter Rühren wurden einer Suspension von 1.45 g (10.0 mmol) 9 in 5 ml Benzol 1.50 g (10.0 mmol) Benzoylisocyanat in 5 ml Benzol zugetropft; unter starker Gasentwicklung (191 ml, 86% CO₂) entstand eine klare, rote Lösung. Benzol wurde abgezogen und der zähflüssige Rückstand bei 195-210°C(Bad)/10⁻³ Torr destilliert. Es gingen 2.00 g (8.05 mmol, 80%) orangerotes 1-Benzoylamino-isochinolin (11e) über. Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte 1.83 g orangefarbene Nadeln mit Schmp. 101-103°C; aus der Mutterlauge wurden weitere 110 mg 11e isoliert, zusammen 78%.

IR(KBr): 3440 (NH); 1630 (Schulter Amid I); 1525 (Amid II); 1590, 1606, 1558 (Aromatenbanden); 1348 (sehr stark); 794 und 712 cm^{-1} (aromat. CH-Wagging).

(B XIII 1) 4.326 mg Substanz, 12.284 mg CO_2 , 1.910 mg H_2O ;
3.121 mg Substanz, 0.315 ml N_2 bei 26°C und 725 Torr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (248.3) Ber. C 77.40 H 4.87 N 11.28
 Gef. C 77.49 H 4.94 N 10.99

6. N-Sulfinylanilin

2.00 g (14.4 mmol) N-Sulfinylanilin wurden einer Suspension von 1.45 g (10.0 mmol) 9 in 10 ml Benzol zugesetzt. Nach 12 h Rückflußkochen entfernte man Benzol und destillierte bei 0.1 Torr nicht-umgesetztes N-Sulfinylanilin ab. Aus dem Rückstand gingen bei 150-200°C(Bad)/ 10^{-3} Torr 1.13 g (5.13 mmol, 51%) 1-Anilino-isochinolin (11f) über. Aus Methanol kamen glänzende Blättchen mit Schmp. 107-108°C (Lit. 17; Schmp. 104-105°C); IR-Vergleich mit authent. Material (Lit. 17).

7. N-Sulfinyl-4-chlorbenzolsulfonamid

In 1.45 g (10.0 mmol) 9, suspendiert in 10 ml Benzol, rührte man eine Lösung von 2.38 g (10.0 mmol) N-Sulfinyl-4-chlorbenzolsulfonamid, gelöst in 7.5 ml Benzol, ein. Gleichzeitig leitete man Reinstickstoff durch die Apparatur und eine angeschlossene Waschflasche mit Barytwasser. Die Reaktionslösung färbte sich rot. Nach 30 min fiel in der Waschflasche ein farbloser Niederschlag aus, der sich als Bariumsulfid erwies (beim Ansäuern SO_2 -Entwicklung).

Nach 12 h zog man Benzol ab und versetzte den Rückstand mit 15 ml Methanol. Es fielen 550 mg (1.73 mmol, 17%) 1-[4-Chlorbenzolsulfonamido]-isochinolin (11g) in roten Kristallen mit Schmp. 178-181°C aus. Reinigen mit Aktivkohle in Äthanol ergab 510 mg (1.60 mmol, 16%) farbloser Prismen mit Schmp. 181-182°C.

IR(KBr): 3410 (NH); 1477, 1585, 1623, 1645, 1497 (Aromatenbanden); 1382, 1394, 1158 (SO_2 -N); 756, 773, 707 (Isochinolin-CH-Wagging); 828 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

(S 10) 4.178 mg Substanz, 8.690 mg CO_2 , 1.340 mg H_2O ;
2.945 mg Substanz, 0.230 ml N_2 bei 25°C und 733 Torr.

$C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl$ (318.7) Ber. C 56.52 H 3.48 N 8.79

Gef. C 56.76 H 5.79 N 8.62

8. Einige negative Versuche

a. 4-Toluolsulfonyl-isothiocyanat

930 mg (6.40 mmol) 9 und 1.37 g (6.40 mmol) 4-Toluolsulfonyl-isothiocyanat wurden in 15 ml Dioxan zur Reaktion gebracht, wobei in 12 h 56 ml (38%) Gas freigesetzt wurden. Es schieden sich 130 mg einer gelben Substanz mit Schmp. 200-205°C ab, deren Umkristallisieren aus den gängigen Lösungsmitteln wegen zu geringer Löslichkeit nicht gelang.

IR(KBr): starke Absorptionen bei 1300, 1160, 1095, 904 und 822 cm^{-1} .

(B VII 4) 3.898 mg Substanz, 7.197 mg CO_2 , 1.050 mg H_2O ;

2.708 mg Substanz, 0.266 ml N_2 bei 25°C und 720 Torr.

Gef. C 50.39 H 3.01 N 9.86

Die Verbindung erwies sich nicht als das erwartete N-(1-Isochinolino)-4-toluolsulfonamid.

b. Benzoylisothiocyanat

890 mg (6.10 mmol) 9 und 1.03 g (6.10 mmol) Benzoylisothiocyanat wurden in 5 ml Benzol auf 65°C erwärmt, bis keine Gasreaktion mehr festzustellen war (1 h). Entfernen von Benzol und Hochvak.-Destillation des Rückstandes brachten 1.91 g einer gelblichen Verbindung mit Schmp. 188-190°C (Essigester/Methanol).

IR(KBr): starke Absorptionen bei 1780, 1680, 1475 und 828 cm^{-1}

(B IX 1) 2.744 mg Substanz, 7.313 mg CO_2 , 1.130 mg H_2O ;

2.819 mg Substanz, 0.224 ml N_2 bei 25°C und 718 Torr.

Gef. C 72.73 H 4.61 N 8.59

Analyse, IR und Schmp. zeigten, daß es sich nicht um 11e handelte.

c. Dicyclohexylcarbodiimid

1.45 g (10.0 mmol) 9 und 3.09 g (15.1 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid wurden in 10 ml DMF auf 115°C erwärmt. Nach 140 h zog man DMF im Vak. ab. Bei 80-100°C (Bad/10⁻³ Torr gingen 2.47 g (80%) Dicyclohexylcarbodiimid über; bei 150-170°C(Bad)/

10^{-3} Torr folgten 1,32 g (91%) Isochinolin-N-oxid (9). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

d. Diphenylketen

4.70 g (20.0 mmol) Diphenylketen in 10 ml Dimethylacetamid ließ man zu 1.45 g (10.0 mmol) 9 in 3 ml Dimethylacetamid zutropfen und erwärmte auf 50°C . Die CO_2 -Entwicklung hörte nach 148 ml (6.45 mmol) auf. Nach Zugabe von 50 ml 2N Schwefelsäure zur Reaktionslösung und Ausschütteln mit 50 ml Äther wurden als basische Komponente 620 mg (4.18 mmol, 42%) Isochinolin (IR-Vergleich) isoliert. Aus dem Neutralanteil erhielt man 205 mg (0.62 mmol, 6%) Tetraphenyläthylen mit Schmp. $220\text{--}222^{\circ}\text{C}$ (Äthanol) (Lit. 44: Schmp. $222\text{--}223^{\circ}\text{C}$) und 620 mg (3.40 mmol, 34%) Benzophenon (IR-Vergleich).

B. Reaktionen weiterer N-Oxide mit Isocyanaten

1. Chinolin-N-oxid und Phenylisocyanat

a. Eine Suspension von 1.17 g (8.05 mmol) Chinolin-N-oxid in 5 ml trockenem Benzol wurden mit 960 mg (8.05 mmol) Phenylisocyanat versetzt; nach 2 h bei Raumtemp. war die Umsetzung mit 75 ml (45%) CO_2 abgeschlossen. Abziehen von Benzol und Destillieren bei $120\text{--}180^{\circ}\text{C}(\text{Bad})/10^{-4}$ Torr lieferten eine gelbe Substanz. Zugabe von Äther, Abfiltrieren von Unlöslichem und Reinigen der ätherischen Phase an einer Säule mit basischem Silicagel (1.5 cm Durchmesser, 30 cm lang) brachte nach Umkristallisation aus Petroläther/Chloroform 690 mg (3.13 mmol, 39%) farb- loser Blättchen von 2-Anilino-chinolin (20) mit Schmp. $94\text{--}96^{\circ}\text{C}$.

IR(KBr): 3390 (NH); 1596, 1530, 1618, 1570 (Aromatenbanden); 751, 824, 689, 761, 737 cm^{-1} (aromat. CH-Wagging).

(A III 2) 2.979 mg Substanz, 8.952 mg CO_2 , 1.440 mg H_2O ;

3.163 mg Substanz, 0.366 ml N_2 bei 26°C und 720 Torr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (220.26) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72

Gef. C 82.01 H 5.41 N 12.51

b. Aus 3.08 g (21.3 mmol) Chinolin-N-oxid in 8 ml Benzol und 4.38 g (40.5 mmol) Phenylisocyanat, in Portionen zugesetzt, entstanden in exothermer Reaktion mit 223 ml (47%) CO₂-Entwicklung 2.89 g (8.55 mmol, 40%) N-(2-Chinoly)-N,N'-di-phenylharnstoff (21); der Schmp. betrug 145-147°C. Umkristallisieren aus Methanol/Methylenchlorid ergab 2.80 g farbloser Prismen mit Schmp. 150-151°C.

IR(KBr): 3450 (NH); 1689 (Amid I); 1553 (Amid II); 1499, 1598, 1558, 1623 (Aromaten-Schwingungen); 748, 694, 819 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging). Eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung absorbiert bei 1745 cm⁻¹.

(A III 1) 4.631 mg Substanz, 12.998 mg CO₂, 2.040 mg H₂O;

3.105 mg Substanz, 0.350 ml N₂ bei 24°C und 719 Torr.

C₂₂H₁₇N₃O (339.4) Ber. C 77.85 H 5.05 N 12.38

Gef. C 76.60 H 4.93 N 12.26

c. Basische Hydrolyse von 21

200 mg (0.59 mmol) 21 wurden in 5 ml einer 12.5proz. Lösung von Kaliumhydroxid in Äthylenglykol bei 100°C hydrolysiert. Nach 2 h goß man in 50 ml Wasser und schüttelte mit 50 ml Äther aus. Die Ätherphase wurde mit CaCl₂ getrocknet und über eine Säule mit basischem Silicagel gereinigt. Man erhielt nach Abrotieren des Äthers 110 mg (0.49 mmol, 84%) gelber Kristalle von 20 mit Schmp. 89-90°C. Umkristallisieren aus Petroläther/Chloroform erhöhte den Schmp. auf 94-95°C. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des Materials aus der direkten Synthese.

2. 2-Methylpyridin-N-oxid (22) + Phenylisocyanat

2.00 g (18.3 mmol) 22 in 10 ml DMF wurden mit 2.18 g (18.3 mmol) Phenylisocyanat versetzt; nach 24 h bei 100°C war nur geringe Gasentwicklung zu beobachten. Nach Abziehen von DMF und Phenylisocyanat wurden aus dem öligen Rückstand neben geringen Mengen von Diphenylharnstoff mit Schmp. 241°C (Lit. 45: 239.5°C) 871 mg (2.44 mmol, 40%) Triphenyl-isocyanurat (23) isoliert.

3. Chinoxalin-N-oxid (24) + Phenylisocyanat

Zu einer Suspension von 1.51 g (10.3 mmol) 24 in 4 ml Benzol gab man unter Rühren 1.46 g (11.9 mmol) Phenylisocyanat zur. Nach Abziehen von Benzol und restlichem Phenylisocyanat i. Vak. erhielt man nach Umlösen des Rückstandes in Benzol

640 mg (1.88 mmol) N-(2-Chinoxalyl)-N',N'-diphenylharnstoff (26) mit Schmp. 164-166°C.

IR(KBr): 3420 (NH); 1688 (Amid I); 1549 (Amid II); 1490, 1600, 1563, 1610 (Aromatenschwingungen); 1328, 1305 (C-N); 754, 699, 687 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

(A IV 1) 3.116 mg Substanz, 8.449 mg CO₂, 1.320 mg H₂O;

2.965 mg Substanz, 0.442 ml N₂ bei 25°C und 714 Torr.

C₂₁H₁₆N₄O (340.4) Ber. C 74.10 H 4.74 N 16.46

Gef. C 74.00 H 4.74 N 16.04

4. Phenanthridin-N-oxid (3) + 4-Chlorphenylisocyanat

365 mg (1.87 mmol) 3 in 2 ml DMF wurden mit 774 mg (5.01 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat in 3 ml DMF versetzt. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung von 24 ml (56%) wurde noch 3 h auf 70°C erwärmt. Nach Abkühlen wurden lediglich 370 mg Di-(4-chlorphenyl)-harnstoff isoliert.

5. 1,2-Benzophenazin-di-N-oxid (27) + Phenylisocyanat

Eine Lösung von 2.62 g (10.0 mmol) 27 in 10 ml DMF wurde bei 120°C mit 4.35 g (36.5 mmol) Phenylisocyanat in kleinen Portionen versetzt; bei jeder Zugabe trat starke Gasentwicklung auf. Nach Abziehen von DMF i. Vak. erhielt man durch Hochvak.-Destillation 2.96 g N,N-Dimethyl-N'-phenyl-formamidin. Umkristallisieren des Rückstandes aus DMF erbrachte 2.47 g (94%) des Ausgangsmaterials 27 zurück (IR-Vergleich und Misch-Schmp.).

6. 2,3-Dimethylchinoxalin-di-N-oxid (29) + 4-Nitrophenylisocyanat

Nach Erwärmen von 1.90 g (10.0 mmol) 29 mit 4.92 g (30.0 mmol) 4-Nitrophenylisocyanat in 15 ml DMF auf 110°C wurden 1.74 g (92%) 29 zurückgewonnen (IR-Vergleich). Daneben isolierte man N,N-Dimethyl-N'-(4-nitrophenyl)-formamidin mit Schmp. 75-77°C und das cyclische Trimere des 4-Nitrophenylisocyanats.

7. Phenylisatogen (28) + Phenylisocyanat

680 mg (3.05 mmol) 28 und 370 mg (310 mmol) Phenylisocyanat wurden in 5 ml Benzol 10 h rückflußgekocht. Es ließen sich 650 mg (95%) 28 zurückisolieren (IR-Vergleich).

VI. Mesoionische Oxazolone und Schwefelkohlenstoff

A. Darstellung der Thiazolium-5-thiolate

1. 3-Methyl-4-phenyl-2-(4-methoxyphenyl)-thiazolium-5-thiolat (34c)

In einem Rundkolben ließ man 5.62 g (20.0 mmol) 30c mit 25 ml Schwefelkohlenstoff bei Raumtemp. reagieren. Nach 12 h zog man Schwefelkohlenstoff ab und kristallisierte 34c aus 10 ml Acetonitril um zu 5.26 g (16.8 mmol, 84%) dunkelroter Nadeln mit Schmp. 204-206°C.

IR(KBr): 1603, 1493, 1570 (Aromatenbanden); 1278, 1260, 1180 (st, vermutlich C-O); 1430, 1043 (st); 835(C₆H₄-Wagging); 708, 768 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 6.45 (s, NCH₃); 6.15 (s, OCH₃); 2.13-2.93 (m, 9 arom. H).

(S 17) 3.840 mg Substanz, 9.158 mg CO₂, 1.630 mg H₂O;

8.748 mg Substanz, 0.333 ml N₂ bei 26°C und 729 Torr;

4.356 mg Substanz, 5.49 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₁₇H₁₅NOS₂ (313.3) Ber. C 65.17 H 4.82 N 4.47 S 20.42

Gef. C 65.09 H 4.75 N 4.15 S 20.20

2. 3-Methyl-2-phenyl-4-(4-methoxyphenyl)-thiazolium-5-thiolat (34b)

In gleicher Weise wie bei 34c erhielt man aus 5.62 g (20.0 mmol) 30b durch Umsetzen mit 20 ml Schwefelkohlenstoff 5.83 g (18.6 mmol, 93%) 34b als rote Nadeln aus Acetonitril mit Schmp. 193-195°C.

IR(KBr): 1612, 1518, 1493 (Aromatenbanden); 1252, 1180 (C-O); 1022 (st); 757, 692 (C₆H₅-Wagging); 836 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 6.40 (s, NCH₃); 6.20 (s, OCH₃); 2.41-3.15 (m, 9 arom. H).

(S 16) 3,044 mg Substanz, 7,285 mg CO₂, 1,360 mg H₂O;

6,743 mg Substanz, 0,265 ml N₂ bei 26⁰C und 729 Torr;

C₁₇H₁₅NOS₂ (313,3) Ber. C 65.17 H 4.82 N 4.47

Gef. C 65.31 H 5.00 N 4.30

3. 3-Methyl-4-phenyl-2-(p-tolyl)-thiazolium-5-thiolat (34d)

850 mg (3.20 mmol) 30d wurden in 5 ml Acetonitril mit 4 ml (66 mmol) Schwefelkohlenstoff umgesetzt, wobei sich in 6 h 69 ml (94%) CO₂ entwickelten. Abziehen von Schwefelkohlenstoff und Umlösen aus Acetonitril ergaben 840 mg (2.82 mmol, 88%) 34d in roten Nadeln mit Schmp. 184-185,5⁰C. Aus der Mutterlauge wurden weitere 6% 34d gewonnen, zusammen 95%.

IR(KBr): 1497, 1605, 1595, 1505, 1574 (Aromatenbanden); 700, 763 (C₆H₅-Wagging);

821 (C₆H₄-Wagging); starke Absorption bei 1296, 1432, 1400, 1035, 928 cm⁻¹.

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7.57 (s, CCH₃); 6.37 (s, NCH₃); 2.37-2.97 (m, 9 aromat. H).

(S 56) 3,724 mg Substanz, 9,342 mg CO₂, 1,710 mg H₂O;

6,868 mg Substanz, 0,315 ml N₂ bei 26⁰C und 714 Torr;

5,018 mg Substanz, 6,72 ml an 0,005 M BaClO₄-Lösung.

C₁₇H₁₅NS₂ (297,3) Ber. C 68.67 H 5,08 N 4,71 S 21,53

Gef. C 68,46 H 5,14 N 4,92 S 21,47

4. 3-Methyl-2-phenyl-4-(p-tolyl)-thiazolium-5-thiolat (34e)

1,00 g (3,77 mmol) 30e in 10 ml Acetonitril wurden mit 4 ml (66 mmol) Schwefelkohlenstoff versetzt, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung rot färbte; in 2,5 h wurden 85 ml (99%) CO₂ freigesetzt. Nach Abziehen von Schwefelkohlenstoff kamen aus Acetonitril 1,05 g (3,53 mmol, 94%) dunkelrote Nadeln von 34e mit Schmp.

175-177⁰C; aus der Mutterlauge weitere 40 mg (4%) 34e.

IR(KBr): 1485 (Aromatenbande, die bei 1600 fehlt); starke und mittelstarke Absorptionen bei 1290, 1390, 1430, 1042, 925; 832 (C₆H₄-Wagging); 755, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7,61 (s, CCH₃), 6,35 (s, NCH₃); 2,43 (s, C₆H₅); 2,35-2,81 (m, C₆H₄).

(S 28) 4,580 mg Substanz, 11,500 mg CO₂, 2,070 mg H₂O;

2.251 mg Substanz, 0.099 ml N₂ bei 24°C und 728 Torr;

4.045 mg Substanz, 5.51 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₁₇H₁₅NS₂ (297.3) Ber. C 68.67 H 5.08 N 4.71 S 21.53

Gef. C 68.52 H 5.06 N 4.84 S 21.79

5. 2,4-Dimethyl-3-phenyl-thiazolium-5-thiolat (41a)

10.0 g (48.2 mmol) 39a wurden mit 15 ml (157 mmol) Acetanhydrid und 20 ml (130 mmol) Schwefelkohlenstoff unter N₂ gerührt; das Reaktionsgemisch färbte sich über gelb und orange schließlich tiefrot. Nach 5 h hatten sich 851 ml (82%) CO₂ entwickelt. Schwefelkohlenstoff wurde abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Acetonitril und 100 ml Äther versetzt; nach 15 h im Kühlschrank gelangte man zu 6.02 g (27.2 mmol, 56%) 41a in braunroten Kristallen mit Schmp. ab 215°C (Zers.). Umkristallisieren aus 50 ml Acetonitril ergab 4.52 g gelbgrüner Kristalle mit Schmp. 218-220°C (Zers.). IR(KBr): 1490, 1517. 1594 (Ringschwingungen); 712, 776 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7.90 (s, 4-CH₃); 7.58 (s, 2-CH₃); 2.27 - 2.75 (m, N-C₆H₅).

UV (Methylenchlorid): λ_{max} = 426 nm (log ε = 4.11); 343 (3.59).

(S 77) 4.864 mg Substanz, 10.633 mg CO₂, 2.160 mg H₂O;

2.840 mg Substanz, 0.167 ml N₂ bei 26°C und 722 Torr;

4.629 mg Substanz, 8.36 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₁₁H₁₁NS₂ (221.2) Ber. C 59.72 H 5.01 N 6.33 S 28.93

Gef. C 59.83 H 4.97 N 6.37 S 28.95

6. 2-Methyl-3,4-diphenyl-thiazolium-5-thiolat (41b)

5.00 g (18.6 mmol) 39b versetzte man mit 7.0 ml (73 mmol) Acetanhydrid und 5 ml (33 mmol) Schwefelkohlenstoff und bewahrte 15 h bei Raumtemp. auf, wobei sich 185 ml (43%) CO₂ entwickelten. Schwefelkohlenstoff wurde abgezogen; das tiefrote Öl nahm man in 10 ml Acetonitril und 40 ml Äther auf und erhielt 2.17 g (7.66 mmol, 41%) rostroter Kristalle mit Schmp. ab 210°C (Zers.); die Mutterlauge wurde nicht aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte 1.70 g 41b als olivgrünes, feinkristallines Pulver mit Schmp. 234-236°C (Zers.).

IR(KBr): 1490, 1591, 1598 (Ringschwingungen); 1265 (st); 713, 794, 700, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 7.52$ (s, 2- CH_3); 2.5-2.99 (m, 2 C_6H_5).

(S 90a) 3.663 mg Substanz, 9.099 mg CO_2 , 1.530 mg H_2O ;

4.226 mg Substanz, 0.185 ml N_2 bei 26°C und 724 Torr;

3.765 mg Substanz, 5.40 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (283.3) Ber. C 67.84 H 4.63 N 4.95 S 22.59

Gef. C 67.79 H 4.67 N 4.76 S 22.99

7. 4-Methyl-2,3-diphenyl-thiazolium-5-thiolat (41c)

5.00 g (18.6 mmol) 39c wurden mit je 10 ml Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff versetzt; in 2 h wurden 251 ml CO_2 entwickelt. Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff wurden i. Vak. abdestilliert. Die zurückbleibenden Kristalle wusch man mit 100 ml Cyclohexan: 5.23 g (18.5 mmol, 99%) 41c, Schmp. $225\text{--}288^\circ\text{C}$ (Zers.).

Umkristallisieren von 1.50 g (5.30 mmol) aus 15 ml Acetonitril ergab 1.33 g (4.69 mmol, 89%) schwarzgrün glänzender Kristalle mit Schmp. $232\text{--}233^\circ\text{C}$ (Zers.).

Ab 200°C wurden die Kristalle rotbraun und behielten diese Farbe auch beim Abkühlen. Umlösen aus Acetonitril brachte die schwarzgrüne Farbe wieder zurück.

Diese Farbe wird vielleicht durch Kristallsolvens hervorgerufen. Bei 200°C entweicht das Lösungsmittel und die rotbraune Farbe der solvensfreien Kristalle

kommt zum Vorschein.

IR(KBr): 1484, 1590 (Ringschwingungen); 1271 (st); 762, 690, 705 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 7.78$ (s, 4- CH_3); 2.5-3.0 (m, 2 C_6H_5).

UV (Methylenchlorid): $\lambda_{\text{max}} = 474\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.00$); 264 (4.24)

(S 99) 3.108 mg Substanz, 7.732 mg CO_2 , 1.300 mg H_2O ;

7.806 mg Substanz, 0.330 ml N_2 bei 25°C und 720 Torr;

4.004 mg Substanz, 5.73 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (283.3) Ber. C 67.84 H 4.63 N 4.95 S 22.59

Gef. C 67.89 H 4.68 N 4.58 S 22.94

B. Abbau einiger Thiazolium-5-thiolate zu Thiazolen und deren unabhängige Synthese

1. 3-Methyl-2-phenyl-4-(4-methoxyphenyl)-thiazolium-5-sulfonat (37b)

2.00 g (6.38 mmol) 34b wurden in je 7.5 ml Eisessig und Ameisensäure gelöst und mit 5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Die ursprünglich hellgrüne Farbe der Lösung verblaßte bald. Nach 18 h destillierte man überschüss. Wasserstoffperoxid, Eisessig und Ameisensäure ab und löste den zähflüssigen Rückstand in 5 ml Acetonitril. Es fielen 2.23 g (6.17 mmol, 97%) farblose Nadelchen mit Schmp. 304-306°C (Zers.) aus.

IR(KBr): 1516, 1610, 1500, 1575 (Aromatenbanden); 1260, 1042, 1032 (SO_3^-);
1233 (C-O); 860, 845 (C_6H_4 -Wagging); 771, 694, 715 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

(S 15) 3.138 mg Substanz, 6.453 mg CO_2 , 1 150 mg H_2O ;

8.715 mg Substanz, 0.298 ml N_2 bei 25°C und 733 Torr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}_2$ (361.3) Ber. C 56.51 H 4.18 N 3.88

Gef. C 56.12 H 4.10 N 3.77

2. 3-Methyl-4-phenyl-2-(4-methoxyphenyl)-thiazolium-5-sulfonat (37c)

Nach gleicher Vorschrift wie oben erhielt man aus 3.00 g (9.58 mmol) 34c durch Oxidation 3.10 g (8.58 mmol, 90%) farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 306-308°C (Zers.).

IR(KBr): 1605, 1494, 1566, 1522 (Aromatenbanden); 1252, 1040, 1028 (SO_3^-);
1230 (C-O); 834 (C_6H_4 -Wagging); 686, 699, 762 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

(S 8) 4.200 mg Substanz, 8.665 mg CO_2 , 1.550 mg H_2O ;

8.483 mg Substanz, 0.279 ml N_2 bei 25°C und 733 Torr;

3.385 mg Substanz, 3.70 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}_2$ (361.3) Ber. C 56.51 H 4.18 N 3.88 S 17.72

Gef. C 56.30 H 4.13 N 3.63 S 17.52

3. 3-Methyl-4-phenyl-2-(p-tolyl)-thiazolium-5-sulfonat (37d)

1.54 g (5.44 mmol) 34d, gelöst in je 15 ml Eisessig und Ameisensäure und mit 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt, ergaben nach Umlösen aus Acetonitril

1.44 g (4.15 mmol, 76%) farblose, kleine Nadeln mit Schmp. 298-300°C (Zers.).

IR(KBr): 1500, 1612, 1573 (Aromatenbanden); 1253, 1240, 1037 (SO_3^-); 817

(C_6H_4 -Wagging); 703, 687, 763 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 7.59 (s, CCH_3); 6.40 (s, NCH_3); 2.2-2.8 (m, 9 arom. H).

(S 35) 3.745 mg Substanz, 8.080 mg CO_2 , 1.480 mg H_2O ;

5.591 mg Substanz, 0.196 ml N_2 bei 26°C und 732 Torr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$ (345.3) Ber. C 59.13 H 4.38 N 4.06

Gef. C 58.88 H 4.42 N 3.85

4. 3-Methyl-2-phenyl-4-(p-tolyl)-thiazolium-5-sulfonat (37e)

3.00 g (10.6 mmol) 34e wurden in je 10 ml Eisessig und Ameisensäure gelöst und mit 15 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 2 h wurden überschüss. Wasserstoffperoxid und Säure abdestilliert und der Rückstand in 5 ml Acetonitril gelöst. Man erhielt 2.90 g (8.40 mmol, 79%) farblose, verfilzte Kristalle mit Schmp. 300-302°C (Zers.).

IR(KBr): 1512, 1575, 1615 (Aromatenbanden, alle schwach); 1238, 1035 (st, SO_3^-);

693, 763 (C_6H_5 -Wagging); 817 (C_6H_4 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 7.59 (s, CCH_3); 6.39 (s, NCH_3); 2.2-2.9 (m, 9 arom. H).

(S 29) 4.375 mg Substanz, 9.430 mg CO_2 , 1.700 mg H_2O ;

4.895 mg Substanz, 5.63 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$ (345.3) Ber. C 59.13 H 4.38 S 18.45

Gef. C 58.82 H 4.35 S 18.14

5. 4-Phenyl-2-(p-tolyl)-thiazol (38d)

a. Durch Hydrolyse: 400 mg (1.16 mmol) 37d wurden in 10 ml konz. Salzsäure gelöst und 3 h im Einschlußrohr auf 200°C erhitzt (Lit. 21). Mit 30 ml Wasser wurde verdünnt und mit 20 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Abziehen von Methylenchlorid nach Trocknen über MgSO_4 lieferte 202 mg (0.80 mmol, 69%) 38d als farblose Blättchen nach Umkristallisation aus Äthanol mit Schmp. 127-128°C.

IR(KBr): 1477, 1612, 1597 (Aromatenbanden, die beiden letzten schwach); 974 (st);

816 (C_6H_4 -Wagging); 742, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 7.62 (s, CCH_3); 1.9-2.9 (m, 10 arom. H).

IR- und NMR-Spektren sowie Misch-Schmp. zeigten die Identität mit dem Material der unabhängigen Synthese.

b. Unabhängige Synthese: 1.99 g (10.0 mmol) ω -Bromacetophenon und 1.49 g (10.0 mmol) 4-Methylthiobenzamid erwärmte man in 100 ml absol. Äthanol zum Sieden und erhielt beim Abkühlen 2.19 g (8.71 mmol, 87%) farblose Blättchen mit Schmp. 127-128°C.

(S 36) 5.003 mg Substanz, 13.990 mg CO₂, 2.300 mg H₂O;

6.510 mg Substanz, 5.25 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₁₆H₁₃NS (251.3) Ber. C 76.47 H 5.22 S 12.74

Gef. C 76.31 H 5.14 S 12.93

6. 2-Phenyl-4-(p-tolyl)-thiazol (38e)

a. Durch Hydrolyse: Aus 300 mg (0.87 mmol) 37e wurden nach Hydrolyse mit 10 ml konz. Salzsäure bei 210°C im Einschlußrohr wie oben 50.3 mg (0.20 mmol, 23%) 38e mit Rohschmp. 106-108°C isoliert. Umkristallisieren aus Äthanol ergab 48.3 mg mit Schmp. 110-111°C.

IR(KBr): 1482, 1503 (Aromantenbanden, 1600-Bande fehlt); 823 (C₆H₄-Wagging);

765, 748, 690, 708 (C₆H₅-Wagging); 975 cm⁻¹(st).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7.62 (s, CCH₃); 1.8-2.9 (m, 10 aromat. H).

IR- und NMR-Spektren stimmten mit dem Material aus der unabhängigen Synthese überein.

b. Unabhängige Synthese: 2.11 g (10.0 mmol) ω -Brom-4-methyl-acetophenon und 1.37 g (10.0 mmol) Thiobenzamid wurden in 10 ml absol. Äthanol zum Sieden erwärmt. Beim Abkühlen fielen 2.21 g (8.79 mmol, 88%) farblose Blättchen mit Schmp. 111-112°C aus.

(S 32) 4.739 mg Substanz, 13.260 mg CO₂, 2.180 mg H₂O;

2.439 mg Substanz, 0.123 ml N₂ bei 26°C und 719 Torr.

C₁₆H₁₃NS (251.3) Ber. C 76.47 H 5.22 N 5.57

Gef. C 76.36 H 5.15 N 5.44

7. Versuch der sauren Hydrolyse von 37b

300 mg 37b wurden mit 10 ml konz. Salzsäure 2 h im Einschlußrohr auf 200°C erhitzt; 210 mg 37b wurden zurückgewonnen. Ein Thiazol ließ sich nicht isolieren.

Nach 48 h mit Salzsäure bei 150°C wurden 260 mg 37b zurückerhalten.

C. Reaktionen mit Methyljodid

1. 2,4-Dimethyl-3-phenyl-5-methylthio-thiazolium-jodid (42a)

Zu 2.00 g (9.04 mmol) 41a, in 15 ml Acetonitril suspendiert, gab man 2.0 ml (340 mmol) Methyljodid, wobei sich 41a in exothermer Reaktion löste. Abziehen des restlichen Methyljodids nach 12 h und Einengen auf 5 ml ergab 2.66 g (7.32 mmol, 81%) blaßgrüner Blättchen mit Schmp. 165-168°C. Aus der Mutterlauge kamen weitere 500 mg (15%), zusammen 96%. Umkristallisieren aus Acetonitril erhöhte den Schmp. der nun farblosen Kristalle auf 168-169°C.

IR(KBr): 1493, 1560, 1590 (Ringschwingungen); 787, 715 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 7.72 (s, 4- CH_3); 7.30 (s, 2- CH_3); 7.13 (s, SCH_3); 2.3-2.8 (m, C_6H_5).

(S 91) 3.478 mg Substanz, 5.059 mg CO_2 , 1.180 mg H_2O ;

6.699 mg Substanz, 0.224 ml N_2 bei 23°C und 721 Torr;

5.757 mg Substanz, 6.51 ml N 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NS}_2\text{J}$ (363.15) Ber. C 39.69 H 3.88 N 3.85 S 17.62

Gef. C 39.70 H 3.80 N 3.65 S 18.13

2. 2-Methyl-3,4-diphenyl-5-methylthio-thiazolium-jodid (42b)

500 mg (1.77 mmol) 41b und 1 ml (16.2 mmol) Methyljodid in 3 ml Acetonitril ergaben nach 5 h 600 mg (1.41 mmol, 80%) farbloser Blättchen mit Schmp. 220-222°C.

Versetzen der Mutterlauge mit Äther brachte noch 151 mg (19%) an 42b, zusammen 99%.

IR(KBr): 1498, 1554, 1595 (Ringschwingungen, nur die erste st); 718, 696, 764, 794 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 7.47 (s, 2- CH_3); 7.10 (s, SCH_3); 2.1-2.9 (m, 2 C_6H_5).

(S 94) 4.510 mg Substanz, 7.980 mg CO_2 , 1.590 mg H_2O ;

8.320 mg Substanz, 8.00 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{J}$ (425.2) Ber. C 48.02 H 3.79 S 15.05

Gef. C 48.29 H 3.95 S 15.41

3. 4-Methyl-2,3-diphenyl-5-methylthio-thiazolium-jodid (42c)

376 mg (1.33 mmol) 41c und 0.5 ml (8.10 mmol) Methyljodid brachte man in 2 ml Acetonitril zur Umsetzung. Methyljodid und Acetonitril wurden nach 2 h abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 524 mg (1.23 mmol, 92%) blaßgelber Prismen mit Schmp. 186-187°C.

IR(KBr): 1491, 1553, 1592 (Ringschwingungen); 755, 784, 714, 694, 682 cm⁻¹
(aromat. CH-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7.60 (s, 4-CH₃); 7.21 (s, SCH₃); 1.95-2.70 (m, 2 C₆H₅).

(S 114) 4.664 mg Substanz, 8.193 mg CO₂, 1.560 mg H₂O;

9.685 mg Substanz, 9.10 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₁₇H₁₆NS₂J (425.2) Ber. C 48.01 H 3.79 S 15.05

Gef. C 47.94 H 3.74 S 15.05

D. Umsetzung von Thiazoliumverbindungen mit Carbonsäureanhydriden und Schwefelkohlenstoff

1. [5-Acetylthio-4-methyl-3-phenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-essigsäure-thioanhydrid (44a)

500 mg (2.26 mmol) 41a wurden mit je 2 ml Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff 2 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Abziehen von Schwefelkohlenstoff und Zugabe von 10 ml Äther ergaben 580 mg (1.52 mmol, 67%) orange Kristalle mit Schmp. 176-177°C (Zers.). Aus Acetonitril wurde umkristallisiert, ohne daß der Schmp. sich änderte.

IR(KBr): 1692, 1707 (2 CO, nur an den Maxima getrennt); 1465 (stärkste Bande, vermutlich C=C des vinylogenen Dithiocarbamats); 1266 (st); 1120 (st, eventuell Thioamid); 900, 838 (st); 805 (-CH-Wagging); 697, 772 cm⁻¹
(C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7.98 (s, 4-CH₃); 7.51 und 7.79 (2s, CH₃-CO-);

UV (Methylenchlorid): $\lambda_{\max}$ = 438 nm (log ϵ = 4.39); 295 (3.95).

MS (70 eV, 8 kV, 145°C): m/e = 381 (20%, M⁺); 306 (47%); 264 (35%); 118 (16%);
86 (9%); 84 (3%); 77 (25%); 76 (100%); 43 (62%).

(S 78) 4.971 mg Substanz, 9.213 mg CO₂, 1.770 mg H₂O;

6.070 mg Substanz, 0.192 ml N₂ bei 22°C und 724 Torr;

3.994 mg Substanz, 8.40 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

$C_{16}H_{15}NO_2S_4$ (381.3) Ber. C 50.40 H 3.97 N 3.67 S 33.57

Gef. C 50.58 H 3.98 N 3.48 S 33.71.

2. [(5-Acetylthio-3,4-diphenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-essigsäure-thioanhydrid (44b)

Zu 200 mg (0.71 mmol) 41b gab man je 0.5 ml Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff. Aus der dunklen Lösung wurden nach 6 h Schwefelkohlenstoff und Acetanhydrid i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 220 mg (0.50 mmol, 70%) braunroter Kristalle mit Schmp. 193-195°C (Zers.).

IR(KBr): 1709, 1727 (2 CO, zweite Bande Schulter); 1453, 1475 (starke Bande mit 2 Maxima); 1256, 1117 (st); 904 (st); 835 (=CH-Wagging); 694, 759 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

MS (70 eV, 8 kV, 185°C): m/e = 443 (3%, M^+), 368 (10%), 326 (8%), 325 (10%), 283 (4%), 180 (6%), 76 (100%), 43 (89%).

(S 90b) 4.701 mg Substanz, 9.790 mg CO_2 , 1.520 mg H_2O ;

5.246 mg Substanz, 0.171 ml N_2 bei 25°C und 722 Torr;

4.250 mg Substanz, 8.20 ml an 0.005 M $BaClO_4$ -Lösung.

$C_{21}H_{17}NO_2S_4$ (443.35) Ber. C 56.89 H 3.87 N 3.16 S 28.87

Gef. C 56.83 H 3.62 N 3.54 S 30.39

3. Versuch zur Reaktion von 4-Methyl-2,3-diphenyl-thiazolium-5-thiolat 41c mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff

180 mg (0.64 mmol) 41c setzten sich mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff in 48 h nicht um. Es wurden 92% des Ausgangsmaterials (IR, NMR und Schmp.) zurückgewonnen.

4. [(5-Propionylthio-4-methyl-3-phenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-propionsäure-thioanhydrid (46)

250 mg (1.13 mmol) 41a wurden mit je 2 ml Propionsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff versetzt. Abziehen von Schwefelkohlenstoff nach 24 h und Zugabe von 5 ml Äther lieferten 250 mg (0.61 mmol, 54%) orangerote Kristalle mit Schmp. 168-169°C. Aus der Mutterlauge ließen sich weitere 120 mg (25%) gelbbrauner Kristalle mit Schmp. 162-163°C isolieren.

IR(KBr): 1689, 1703 (2 CO, nur an Maxima getrennt); 1470 (stärkste Bande); 1269 (st); 921, 892, 842 (st); 701, 777 (C_6H_5 -Wagging, die zweite Bande auf fallend schwach).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.99$ (s, 4- CH_3); 8.75 und 8.92 (2 t, CH_3-CH_2-CO-); 7.25 und 7.33 (2q, CH_3-CH_2-CO-).

(S 96) 3.459 mg Substanz, 6.758 mg CO_2 , 1.450 mg H_2O ;

6.324 mg Substanz, 0.192 ml N_2 bei 24^0C und 718 Torr;

4.194 mg Substanz, 8.17 ml an 0.005 M $BaClO_4$ -Lösung.

$C_{18}H_{19}NO_2S_4$ (409.3) Ber. C 52.81 H 4.68 N 3.42 S 31.27

Gef. C 52.77 H 4.64 N 3.29 S 31.23

5. Versuch zur Reaktion von 2,4-Dimethyl-3-phenyl-5-methylthio-thiazoliumjodid 42a mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff

100 mg (0.27 mmol) 42a reagierten in 48 h nicht mit je 0.5 ml Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff. Man zog Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff ab und kristallisierte aus Acetonitril 91 mg (91%) des Ausgangsmaterials; Identifizierung durch IR- und NMR-Vergleich.

E. Einige weitere Versuche

1. 2,2'-(2,5-Dithioxo-3,4-dithiahexamethylen)bis(4-methyl-3-phenyl-thiazolium-5-thiolat) (48)

500 mg (1.31 mmol) 44a wurden in 5 ml 5proz. Äthanol. Kaliumhydroxid 1 h rückflußgekocht. Beim Ansäuern der tiefroten Lösung mit 2N H_2SO_4 bildete sich eine zähe, rote Verbindung, die durch Ausschütteln mit Methylenchlorid von der wäßrigen Phase getrennt wurde. Abziehen des Methylenchlorids ergab 283 mg (0.47 mmol, 36%) ockerfarbener Kristalle mit Schmp. $195-198^0C$. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

IR(KBr): 1571, 1594 (Aromatenbanden, schwach); 1460 (stärkste Bande, vermutlich C=C); 1252 (st); 890, 843 (olefin. CH-Wagging ?); 696, 768 (C_6H_5 -Wagging).

MS (70 eV, 8 kV, 200^0C): m/e = 221 (7%), 118 (14%), 110 (7%), 93 (25%), 76 (100%), 66 (10%), 44 (14%), 34 (15%), 32 (21%)ä.

(S 101) 3.091 mg Substanz, 5.531 mg CO_2 , 0.890 mg H_2O ;

2.973 mg Substanz, 7.53 ml an 0.005 M $BaClO_4$ -Lösung.

$C_2H_2O_2N_2S_4$ (592.4) Ber. C 48.68 H 3.43 S 43.30
 Gef. C 48.83 H 3.22 S 40.60

2. [(5-Acetylthio-4-methyl-3-phenyl-4-thiazolin-2-yliden)thioessigsäure]-essig-säure-thioanhydrid + Methyljodid

Bei der Zugabe von 1 ml (16.2 mmol) Methyljodid zu 200 mg (0.90 mmol) 44a in 5 ml Acetonitril unter Stickstoff trat keine Entfärbung der orangeroten Lösung ein. Aus dem fast schwarzen Rückstand, der nach Abziehen von Methyljodid und Acetonitril verblieb, ließen sich keine Kristalle gewinnen.

3. 2-[2,2-Bis(methylthio)vinyl]-4-methyl-5-methylthio-3-phenyl-thiazolium-jodid (49)

Zu 200 mg (0.90 mmol) 44a wurden unter Stickstoff 3 ml 5proz. Äthanol. Kaliumhydroxids gegeben, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Nach 6 h bei Raumtemp. setzte man 0.70 ml (11.7 mmol) Methyljodid hinzu; die Lösung entfärbte sich spontan. Nach 15 h waren bräunliche Kristalle ausgefallen, die nach Umkristallisieren aus Äthanol 165.2 mg (0.35 mmol, 39%) farblose Nadeln mit Schmp. 183-184°C ergaben. IR(KBr): 1500 (stärkste Bande, vermutlich C=C mit Donator- und Acceptor-Substituent); 1565, 1588 (Ringschwingungen); 1290 (st); 838 (olefin. CH-Wagging); 778 (C_6H_5 -Wagging).

1H -NMR($CDCl_3$): τ = 7.79, 7.69, 7.27 und 7.17 (4 s, Methyl); 3.96 (s, =CH).

UV (Methylenchlorid): λ_{max} = 412 nm ($\log \epsilon$ = 4.38); 302 (3.76); 245.4 (4.34).

(S 102) 4.669 mg Substanz, 6.654 mg CO_2 , 1.650 mg H_2O ;

5.896 mg Substanz, 10.2 ml an 0.005 M $BaClO_4$ -Lösung.

$C_{15}H_{18}NS_4J$ (467.2) Ber. C 38.56 H 3.88 S 27.45
 Gef. C 38.89 H 3.95 S 27.86

4. 2-[2-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-äthyl]-4-methyl-3-phenyl-thiazolium-5-thiolat (43)

150 mg (0.68 mmol) 41a wurden in 1.5 ml wasserfreiem Methanol mit 102 mg (0.68 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 2 ml wasserfreiem Methanol versetzt. Zugabe eines Tropfens Piperidin ließ die helle Lösung sofort dunkel werden. Nach 1 h fielen dunkelgrüne, rechteckige Kristalle aus: 140 mg (0.38 mmol, 55%) mit Schmp. über 200°C (Zers.).

IR(KBr): 3110 (OH); 1486, 1595 (Aromatenbanden); 1517, 1342 (NO₂); 1053 (st, C-O); 702, 776, 855 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

(S 89b) 4.770 mg Substanz, 10.190 mg CO₂, 1.850 mg H₂O;

3.796 mg Substanz, 0.260 ml N₂ bei 22°C und 726 Torr;

4.288 mg Substanz, 4.65 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₁₈H₁₆N₂O₃S₂ (372.3) Ber. C 58.06 H 4.33 N 7.52 S 17.19

Gef. C 58.30 H 4.34 N 7.57 S 17.38

VII. Mesoionische Oxazolone und Isothiocyanate

A. Nachweise der Additionsrichtung

1. 3-Methyl-1,4-diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazolium-5-thiolat (62a)

5.30 g (20.1 mmol) 30e wurden in 30 ml Acetonitril mit 3.0 ml (25.0 mmol) Phenylisothiocyanat in einem vorgeheizten Ölbad so lange rückflußgekocht, bis die Gasentwicklung (395 ml CO₂, 86%) zum Stillstand gekommen war (15 min). Acetonitril wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Zugabe von 100 ml Äther kristallisierten 6.18 g (17.3 mmol, 87%) gelbes Rohprodukt mit Schmp. 190-196°C (Zers.). Um-lösen aus Acetonitril ergab 6.08 g (17.1 mmol, 81%) kleine, gelbe Nadeln mit Schmp. 202-203°C (Zers.).

IR(KBr): 1506, 1479, 1533, 1596 (Aromatenbanden); 695, 764, 759 (st, C₆H₅-Wagging); 817, 839 cm⁻¹ (m, C₆H₄-Wagging).

¹H-NMR(DMSO-d₆): τ 7.62 (s, CCH₃); 6.45 (s, NCH₃); 2.2-2.9 (m, C₆H₄); 2.70 (s, C₆H₅).

(S 115) 4.601 mg Substanz, 13.018 mg CO₂, 2.310 mg H₂O;

2.866 mg Substanz, 0.206 ml N₂ bei 25°C und 710 Torr;

10.247 mg Substanz, 5.75 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₂₃H₂₀N₂S (356.4) Ber. C 77.50 H 5.66 N 7.86 S 8.98

Gef. C 77.22 H 5.62 N 7.69 S 9.00

2. 3-Methyl-1,2-diphenyl-4-(p-tolyl)-imidazolium-5-thiolat (62b)

4,70 g (17,70 mmol) 30d und 3,0 ml (25,1 mmol) Phenylisothiocyanat in 30 ml Acetonitril wurden in ein vorgeheiztes Ölbad gebracht. Nach 20 min Rückflußkochen war die Gasentwicklung (360 ml CO₂, 89%) beendet. Am Rotationsverdampfer wurde eingeeengt und mit 100 ml Äther versetzt. Es fielen 5,71 g (16,0 mmol, 91%) rotorange Nadelchen aus, die mit Äther gewaschen wurden. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril erhielt man 5,54 g (15,5 mmol, 88%) gelborange Nadeln mit Schmp. 232-234°C.

IR(KBr): 1505, 1474, 1518, 1595 (Aromatenbanden); 761, 696, 725 (st, C₆H₅-Wagging); 809, 835, 848 cm⁻¹ (m, C₆H₄-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7,69 (s, CCH₃); 6,46 (s, NCH₃); 2,1-2,9 (m, C₆H₄); 2,69, 2,85 (2 s, 2 C₆H₅).

(S 112/2) 5,507 mg Substanz, 15,602 mg CO₂, 2,690 mg H₂O;

2,995 mg Substanz, 0,214 ml N₂ bei 25°C und 724 Torr;

8,294 mg Substanz, 4,70 ml an 0,005 M BaClO₄-Lösung.

C₂₃H₂₀N₂S (356,4) Ber. C 77,50 H 5,66 N 7,86 S 8,98

Gef. C 77,32 H 5,47 N 7,79 S 9,08

3. 3-Methyl-1,4-diphenyl-2-(p-tolyl)-5-methylthio-imidazoliumjodid (63a)

Zu 350 mg (0,98 mmol) 62a wurden 1 ml (16,0 mmol) Methyljodid in 5 ml Acetonitril gegeben. Nach 5 h wurden restliches Methyljodid und Acetonitril abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 360 mg (0,72 mmol, 74%) 63a mit Schmp. 156-158°C.

IR(KBr): 1505, 1616, 1592 (Aromatenbanden); 697, 770 (C₆H₅-Wagging); 835 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 129) 4,160 mg Substanz, 8,558 mg CO₂, 1,820 mg H₂O;

3,472 mg Substanz, 0,176 ml N₂ bei 25°C und 716 Torr;

9,646 mg Substanz, 3,75 ml an 0,005 M BaClO₄-Lösung.

C₂₄H₂₃N₂SJ (498,4) Ber. C 57,83 H 4,64 N 5,62 S 6,42

Gef. C 56,14 H 4,90 N 5,47 S 6,23

4. 3-Methyl-1,2-diphenyl-4-(p-tolyl)-5-methylthio-imidazoliumjodid (63b)

340 mg (0.96 mmol) 62b ergaben mit 1 ml (16 mmol) Methyljodid in 5 ml Acetonitril nach Umkristallisieren aus Äthanol 350 mg (0.70 mmol, 73%) 63b als verfilzte Nadeln mit Schmp. 162-164°C.

IR(KBr): 1503, 1480, 1614, 1595 (Aromatenbanden); 1144 (m); 697, 762, 783

(C₆H₅-Wagging); 837 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 128) 4.672 mg Substanz, 9.749 mg CO₂, 1.900 mg H₂O;

3.175 mg Substanz, 0.167 ml N₂ bei 25°C und 717 Torr;

9.214 mg Substanz, 3.71 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₂₄H₂₃N₂SJ (498.4) Ber. C 57.83 H 4.64 N 5.62 S 6.42

Gef. C 57.50 H 4.59 N 5.68 S 6.45

5. 3-Methyl-1,4-diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazolium-5-sulfonat (64a)

Zu 2.54 g (7.13 mmol) 62a gab man 10 ml Eisessig und 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid; 62a löste sich in exothermer Reaktion auf. Abdestillieren von Eisessig und Wasserstoffperoxid i. Vak. nach 24 h und Zugabe von 5 ml Äthanol zum Rückstand erbrachte 2.69 g (6.65 mmol, 93%) farblose Nadeln mit Schmp. 345-347°C (Zers.).

IR(KBr): 1505, 1629, 1595 (Aromatenbanden); 1270, 1240, 1054 (st. SO₃⁻); 692,

720, 705, 773 (C₆H₅-Wagging); 833, 802, 811 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 117) 4.009 mg Substanz, 9.933 mg CO₂, 1.790 mg H₂O;

2.843 mg Substanz, 0.187 ml N₂ bei 26°C und 726 Torr;

9.375 mg Substanz, 4.60 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.

C₂₃H₂₀N₂O₃S (404.4) Ber. C 68.30 H 4.99 N 6.93 S 7.91

Gef. C 67.62 H 4.99 N 7.17 S 7.87

6. 3-Methyl-1,2-diphenyl-4-(p-tolyl)-imidazolium-5-sulfonat (64b)

2.54 g (7.14 mmol) 62b wurden in 10 ml Eisessig mit 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zur Umsetzung gebracht und wie vorstehend aufgearbeitet. Aus Äthanol kamen 2.47 g (6.12 mmol, 86%) farblose Nadeln mit Schmp. 344-346°C (Zers.).

IR(KBr): 1497, 1614 (Aromatenbanden); 1258, 1237, 1050 (st. SO₃⁻); 689, 763

(C₆H₅-Wagging); 823 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 118) 4.680 mg Substanz, 11.635 mg CO₂, 2.190 mg H₂O;
3.695 mg Substanz, 0.230 ml N₂ bei 26°C und 720 Torr;
13.589 mg Substanz, 6 55 ml an 0.005 M BaClO₄-Lösung.
C₂₃H₂₀N₂O₃S (404.4) Ber. C 68.30 H 4.99 N 6.93 S 7.91
Gef. C 67.85 H 5.24 N 6.73 S 7.72

7. 1,4-Diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazol (68a)

a. Durch Hydrolyse von 64a

1.00 g (2.47 mmol) 64a und 10 ml konz. Salzsäure wurden im Einschlußrohr 7 h auf 205°C erhitzt. Nach Verdünnen mit 50 ml Wasser schüttelte man mit 30 ml Methylenchlorid aus. Methylenchlorid wurde abgezogen und der Rückstand mit fächernder Flamme bei 10⁻³ Torr destilliert. Man erhielt 450 mg Öl, aus dem nach Lösen in Petroläther 300 mg (0.97 mmol, 39%) farblose Blättchen von 68a mit Schmp. 107-108°C ausfielen.

IR(KBr): 1488, 1497, 1595 (Aromatenbanden); 697, 729, 757, 748, 767 (C₆H₅-Wagging); 820, 825 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7.71 (s, CCH₃); 2.0-3.1 (m, 15 arom. H.).

b. Durch unabhängige Synthese

α. ω-Anilino-acetophenon (65a) (Lit. 47)

Zur Lösung von 10 g (50.2 mmol) ω-Bromacetophenon in 25 ml Benzol ließ man unter Rühren eine Lösung von 5.0 g (54 mmol) Anilin und 6.0 g (60 mmol) Triäthylamin in 25 ml Benzol zutropfen. Nach Ausschütteln mit 100 ml Wasser und Trocknen der Benzolphase mit MgSO₄ wurde Benzol vollständig abgezogen. Den Rückstand kochte man mit 150 ml Cyclohexan auf und filtrierte vom Unlöslichen ab. Es entstanden 5.49 g (26.0 mmol, 52%) farblose Blättchen mit Schmp. 98-99°C (Lit. 93°C).

IR(KBr): 3380 (NH); 1682 (C=O); 1604, 1510, 1578 (Aromatenbanden); 746, 687 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

β. N-Phenacyl-N-phenyl-p-toluamid (66a)

14.24 g (67.4 mmol) 65a wurden in 100 ml Banzol gelöst. Dazu tropfte man unter Rühren und Kühlen 7.00 g (69 mmol) Triäthylamin und 10.8 g (69 mmol) p-Tolylchlorid in 50 ml Benzol. Nach Waschen mit Wasser und Einengen erhielt man aus

Äthanol 16.8 g (51.0 mmol, 76%) farblose Nadeln mit Schmp. 117-118°C.

IR(KBr): 1648, 1695 (C=O); 1596, 1495 (Aromatenbanden); 1229 (st); 743, 752, 698, 684 (C₆H₅-Wagging); 826 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 121) 4.082 mg Substanz, 12.013 mg CO₂, 2.100 mg H₂O;

5.086 mg Substanz, 0.198 ml N₂ bei 22°C und 722 Torr.

C₂₂H₁₉NO₂ (329.4) Ber. C 80.22 H 5.81 N 4.25

Gef. C 80.32 H 5.76 N 4.28

γ. Cyclisierung zu 68a

2.85 g (8.65 mmol) 66a wurden zusammen mit 1.80 g (8.65 mmol) Phosphor-penta-chlorid in 10 ml trockenem Chloroform zur Umsetzung gebracht; in exothermer Reaktion lösten sich die Reaktanten. Nach 30 min wurde mit 100 ml Äther das entstandene Salz ausgefällt und unter N₂-Atmosphäre filtriert. Mit Chloroform löste man das Salz wieder und fällte mit Äther erneut aus. Diese Prozedur wurde noch 3mal wiederholt, bis alle öligen Verunreinigungen beseitigt waren. Nach dem letzten Auflösen wurde 30 min Ammoniak eingeleitet. Nach Ausschütteln des Ammoniumchlorids mit Wasser trocknete man die organische Phase mit MgSO₄, rotierte Chloroform ab und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol um: 755 mg (2.30 mmol, 27%) farblose Quader von 4-Hydroxy-1,4-diphenyl-2-(p-tolyl)-2-imidazolin (67a), die bei 170-172°C unter Wasserabspaltung schmolzen und in das Imidazol 68a übergingen (IR-Vergleich).

IR(KBr) von 67a: 1615 (C=N); 1585, 1486, 1556, 1507 (Aromatenbanden); 758, 698 (C₆H₅-Wagging); 824 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 123) 3.595 mg Substanz, 10.610 mg CO₂, 1.970 mg H₂O;

3.174 mg Substanz, 0.248 ml N₂ bei 26° und 725 Torr.

C₂₂H₂₀N₂O (328.4) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.52

Gef. C 80.54 H 6.13 N 8.42

Nach Einrotieren der Mutterlauge und Lösen des Rückstandes in Cyclohexan erhielt man 800 mg (2.58 mmol, 30%) 68a mit Schmp. 105-106°C. Misch-Schmp., IR- und NMR-Spektrum zeigen die Identität mit dem aus 62a erhaltenen Abbauprodukt.

(S 122) 3.484 mg Substanz, 10.877 mg CO₂, 1.800 mg H₂O;

2.956 mg Substanz, 0.245 ml N₂ bei 22°C und 732 Torr.

C₂₂H₁₈N₂ (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.03

Gef. C 85.20 H 5.78 N 9.23

8. 1,2-Diphenyl-4-(p-tolyl)-imidazol (68b)

a. Durch Hydrolyse von 64b

1.00 g (2.47 mmol) 64b wurden in 10 ml konz. Salzsäure 2 h bei 170°C im Einschlußrohr hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie für 68a unter Punkt 5 a. Mit der Fächelflamme gingen bei 10⁻³ Torr 390 mg Öl über, das aus Cyclohexan 360 mg (1.16 mmol, 47%) 68b als farblose Blättchen mit Schmp. 112-113°C lieferte.

IR(KBr): 1495, 1594 (Aromatenbanden); 692, 773, 753 (C₆H₅-Wagging); 825 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7.63 (s, CCH₃); 2.1-2.9 (m, 15 arom. H).

b. Durch unabhängige Synthese

α . 4-Methyl- ω -anilino-acetophenon (65b)

6.19 g (29.1 mmol) 4-Methyl- ω -bromacetophenon wurden mit 3.0 g (32.4 mmol) Anilin und 2.95 g (29.1 mmol) Triäthylamin in 20 ml Benzol zur Umsetzung gebracht. Aus Cyclohexan erhielt man 4.11 g (18.2 mmol, 63%) farblose Blättchen mit Schmp. 119-120°C.

IR(KBr): 3370 (NH); 1673 (C=O); 692, 744 (C₆H₅-Wagging); 809 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 79) 3.358 mg Substanz, 9.866 mg CO₂, 2.010 mg H₂O;

3.570 mg Substanz, 0.225 ml N₂ bei 24°C und 725 Torr.

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71

Gef. C 80.18 H 6.70

β . N-(p-Methylphenacyl)-N-phenyl-benzamid (66b)

3.04 g (13.5 mmol) 65b wurden in 30 ml Benzol mit 2.10 g (14.9 mmol) Benzoylchlorid und 1.50 g (14.9 mmol) Triäthylamin umgesetzt. Aus Äthanol erhielt man 4.33 g (13.2 mmol, 97%) farblose Nadeln mit Schmp. 161-162°C.

IR(KBr): 1692, 1648 (C=O); 1228 (st); 744, 754, 683, 698 (C₆H₅-Wagging);

828 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 95) 3.277 mg Substanz, 9.592 mg CO₂, 1.660 mg H₂O;

6.336 mg Substanz, 0.246 ml N₂ bei 24°C und 725 Torr.

C₂₂H₁₉NO₂ (329.4) Ber. C 80.22 H 5.81 N 4.25

Gef. C 79.88 H 5.67 N 4.25

γ. Cyclisierung zu 68b

1,74 g (5,28 mmol) 66b und 1,10 g (5,28 mmol) Phosphorpentachlorid wurden in 10 ml Chloroform gelöst. Die Reaktion und Aufarbeitung erfolgte wie für 68a beschrieben. Aus Äthanol kamen 550 mg (1,67 mmol, 32%) 4-Hydroxy-1,2-diphenyl-4-(p-tolyl)-2-imidazolin (67b) als farblose Quader, die am Schmelzpunkt bei 156-158°C unter Wasserabspaltung in 68b übergingen (IR-Vergleich).

IR(KBr) von 67b: 3080 (OH, verbrückt); 1495, 1555, 1590 (Aromatenbanden); 702, 695, 783 (C₆H₅-Wagging); 823, 832 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(S 103b) 4,110 mg Substanz, 12,160 mg CO₂, 2,250 mg H₂O;

2,610 mg Substanz, 0,197 ml N₂ bei 26°C und 730 Torr.

C₂₂H₂₀N₂O (328,4) Ber. C 80,46 H 6,14 N 8,52

Gef. C 80,74 H 6,13 N 8,27

Aus der Mutterlauge ließen sich nach Abziehen von Äthanol und Aufnehmen des Öls in Petroläther 485 mg (1,56 mmol, 29%) farblose Blättchen an 68b mit Schmp. 112-113°C isolieren. Identifikation mit dem Abbauprodukt von 62b durch Misch-Schmp. und IR- sowie NMR-Vergleich.

(S 103) 3,961 mg Substanz, 12,377 mg CO₂, 2,080 mg H₂O;

3,322 mg Substanz, 0,269 ml N₂ bei 26°C und 730 Torr.

C₂₂H₁₈N₂ (310,4) Ber. C 85,13 H 5,85 N 9,03

Gef. C 85,28 H 5,88 N 8,88

B. Weitere Imidazolium-5-thiolate

1. 3-Methyl-1,2,4-triphenyl-imidazolium-5-thiolat (55a)

1,00 g (3,98 mmol) 30a wurden in 10 ml Toluol suspendiert und mit 5,0 ml (42 mmol) Phenylisothiocyanat versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkel. Nach 2 h begannen Kristalle auszufallen. Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Acetonitril ergaben 995 mg (2,91 mmol, 73%) orangegelber Kristalle mit Schmp. 208-210°C (Zers.).

IR(KBr): 1502, 1473, 1513, 1595 (Aromatenbanden); 693, 745, 734, 768 cm⁻¹ (aromat, CH-Wagging).

$^1\text{H-NMR(DMSO-d}_6\text{)}$: $\tau = 6.49$ (s, NCH_3); 2.0-2.8 (m, 15 arom. H).

(S 44) 3.959 mg Substanz, 11.237 mg CO_2 , 1.920 mg H_2O ;

3.065 mg Substanz, 0.222 ml N_2 bei 26°C und 723 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18

Gef. C 77.46 H 5.43 N 7.86

2. 3-Methyl-2,4-diphenyl-1-(p-tolyl)-imidazolium-5-thiolat (55b)

2.00 g (7.95 mmol) 30a und 2.00 g (13.4 mmol) p-Tolylisothiocyanat wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und in ein auf 90°C vorgeheiztes Ölbad gebracht; die Lösung wurde dunkel. Nach 25 Min. war die Gasentwicklung mit 141 ml (78%) CO_2 beendet. Nach Abziehen von Acetonitril wurde der kristalline Rückstand mit 15 ml Äther versetzt, um restliches p-Tolylsenföl zu lösen, und filtriert. Die Rohausbeute betrug 2.46 g (6.90 mmol, 87%) mit Schmp. $190\text{--}195^\circ\text{C}$ (Zers.). Umkristallisieren aus Acetonitril erhöhte den Schmp. auf $197\text{--}198^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR(KBr): 1515, 1475, 1597 (Aromatenbanden); 755, 695 (C_6H_5 -Wagging); 818, 810 cm^{-1} (mittelstark, C_6H_4 -Wagging).

$^1\text{H-NMR(CDCl}_3\text{)}$: $\tau = 7.68$ (s, CCH_3); 6.43 (s, NCH_3); 2.0-2.9 (m, 14 arom. H).

(S 59/1) 3.977 mg Substanz, 11.286 mg CO_2 , 1.970 mg H_2O ;

2.852 mg Substanz, 0.206 ml N_2 bei 27°C und 725 Torr;

7.680 mg Substanz, 4.53 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ (356.4) Ber. C 77.50 H 5.66 N 7.86 S 8.98

Gef. C 77.45 H 5.54 N 7.86 S 9.08

3. 3-Methyl-2,4-diphenyl-1-(4-nitrophenyl)-imidazolium-5-thioiat (55c)

1.40 g (5.57 mmol) 30a und 1.70 g (6.70 mmol) 4-Nitrophenyl-isothiocyanat (Lit. 46) ließ man in 10 ml Acetonitril bei Raumtemp. reagieren, wobei sich 85 ml (66%) CO_2 entwickelten. Aus der violetten Lösung wurden mit Äther 1.31 g (3.38 mmol, 61%) dunkelgrüne, glänzende Kristalle mit Schmp. $165\text{--}170^\circ\text{C}$ ausgefällt. Umkristallisieren aus Acetonitril - die Verbindung löste sich mit violetter Farbe - erhöhte den Schmp. auf $170\text{--}172^\circ\text{C}$.

IR(KBr): 1592, 1553 (Aromatenbanden); 1497 (st); die starken Banden der symm. und asymm. NO_2 -Valenzschwingung liegen mit 1255, 1462, 1498 bei ungewöhnlich tiefen Wellenzahlen; 1255 (stärkste Bande); 1175 (st); 1110 (st); 752, 693 (C_6H_5 -Wagging); 830 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\tau = 6.29$ (s, NCH_3); 1.9-3.2 (m, 15 arom. H). Das AA'BB'-Spektrum des Nitrophenyls rahmt das breite Singulett von zwei C_6H_5 ein.

(S 107) 4.932 mg Substanz, 12.254 mg CO_2 , 1.930 mg H_2O ;
3.293 mg Substanz, 0.319 ml N_2 bei 23°C und 723 Torr.
16.878 mg Substanz, 8.67 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (387.4) Ber. C 68.21 H 4.42 N 10.85 S 6.04
Gef. C 67.81 H 4.38 N 10.63 S 8.23

C. Einige Umsetzungen der Imidazolium-5-thiolate

1. 3-Methyl-1,2,4-triphenyl-imidazolium-5-sulfonat (61a)

a. 200 mg (0.58 mmol) 55a wurden in je 5 ml Ameisen- und Essigsäure gelöst. Nach Zugabe von 5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid entfärbte sich die vorher blaßgelbe Lösung. Nach 48 Std. destillierte man i. Vak. Wasserstoffperoxid und Säuren ab und kristallisierte den Rückstand aus Methanol um. Man erhielt 190 mg (0.49 mmol, 84%) farblose Nadeln mit Schmp. 318°C (Zers.).

IR(KBr): 1500 (Aromatenbande); 813 (st); 694, 771, 759 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

(S 34) 3.261 mg Substanz, 7.959 mg CO_2 , 1.290 mg H_2O ;
2.955 mg Substanz, 0.191 mg N_2 bei 27°C und 714 Torr;
5.530 mg Substanz, 2.75 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (390.4) Ber. C 67.68 H 4.65 N 7.18 S 8.20
Gef. C 66.61 H 4.43 N 6.91 S 7.97

b. 190 mg (0.55 mmol) 55a wurden in 5 ml 2N NaOH suspendiert und unter Rühren mit 3 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt; nach 5 h trat deutlich Entfärbung ein. Nach 48 h filtrierte man die farblosen Kristalle ab und kristallisierte aus Methanol um. Es waren 150 mg (0.38 mmol, 70%) farblose Nadeln von 61a mit Schmp. 322 - 324°C (Zers.) entstanden (IR-Vergleich).

2. 3-Methyl-2,4-diphenyl-1-(p-tolyl)-imidazolium-5-sulfonat (61b)

Zu 330 mg (0.93 mmol) 55b wurden je 3 ml Ameisensäure, Eisessig und 30proz. Wasserstoffperoxid gegeben. Nach 24 h destillierte man Säure und restliches Wasserstoffperoxid i. Vak. ab. Aus dem zähflüssigen Rückstand ließen sich durch Zugabe von Methanol/Essigester 350 mg (0.87 mmol, 93%) farblose Nadeln mit Schmp. 288-290°C (Zers.) gewinnen.

IR(KBr): 1515, 1494, 1612, 1586 (Aromatenbanden); 1258, 1248, 1053 (st, SO_3^-);
697, 788, 758 (C_6H_5 -Wagging); 857 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

(S 63) 3.342 mg Substanz, 8.284 mg CO_2 , 1.53 mg H_2O ;

2.968 mg Substanz, 0.187 ml N_2 bei 26°C und 722 Torr;

11.740 mg Substanz, 5.77 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (404.4) Ber. C 68.30 H 4.99 N 6.93 S 7.92

Gef. C 67.65 H 5.12 N 6.83 S 7.88

3. 3-Methyl-1,2,4-triphenyl-5-methylthio-imidazolium-jodid (60a)

500 mg (1.46 mmol) 55a und 1.0 ml (16.05 mmol) Methyljodid ließ man in 10 ml Acetonitril reagieren. Nach 12 h wurde Methyljodid abgezogen und die Acetonitrillösung eingengt. Es fielen 530 mg (1.09 mmol, 75%) bräunliche Nadeln mit Schmp. 224-227°C aus. Umkristallisieren aus Äthanol erbrachte farblose Nadeln mit Schmp. 226-227°C.

IR(KBr): 1504, 1582, 1595 (Aromatenbanden); 697, 756, 771, 741 (C_6H_5 -Wagging);
823 cm^{-1} (mittelstark, C_6H_4 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 7.90 (s, SCH_3); 6.40 (s, NCH_3); 1.9-2.8 (m, 15 arom. H).

(S 31) 4.320 mg Substanz, 9.004 mg CO_2 , 1.650 mg H_2O ;

3.528 mg Substanz, 0.176 ml N_2 bei 26°C und 725 Torr;

10.611 mg Substanz, 4.40 ml an 0.005 M BaClO_4 -Lösung.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}$ (484.3) Ber. C 57.03 H 4.37 N 5.78 S 6.61

Gef. C 56.88 H 4.27 N 5.43 S 6.65

4. 3-Methyl-2,4-diphenyl-1-(p-tolyl)-5-methylthio-imidazolium-jodid (60b)

200 mg (0.56 mmol) 55b wurden mit 0.5 ml (8.0 mmol) Methyljodid in 10 ml Acetonitril versetzt. Die klare Lösung ließ man 48 h stehen und zog restliches Methyl-

jodid und Acetonitril ab. Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol brachte 230 mg (0.46 mmol, 82%) farblose Nadeln mit Schmp. 234-236°C.

IR(KBr): 1517, 1496, 1584 (Aromatenbanden); 697, 752, 778 (C_6H_5 -Wagging);
833 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

1H -NMR($CDCl_3$): τ = 7.88 (s, SCH_3); 7.69 (s, CCH_3); 6.38 (s, NCH_3); 1.8-3.0 (m, 15 arom. H).

(S 66) 4.270 mg Substanz, 9.009 mg CO_2 , 1.810 mg H_2O ;

3.354 mg Substanz, 0.168 ml N_2 bei 25°C und 711 Torr;

11.031 mg Substanz, 4.47 ml an 0.005 M $BaClO_4$ -Lösung.

$C_{24}H_{23}N_2SJ$ (498.4) Ber. C 57.83 H 4.65 N 5.62 S 6.42

Gef. C 57.58 H 4.74 N 5.49 S 6.50

5. 3-Methyl-2,4-diphenyl-1-(4-nitrophenyl)-5-methylthio-imidazolium-jodid (60c)

Zu 100 mg (0.26 mmol) 55c wurden 5 ml Acetonitril und 0.5 ml (8.0 mmol) Methyljodid gegeben. Nach 12 h wurden Methyljodid und Solvens abgezogen. Den Rückstand kristallisierte man aus Acetonitril um. Es kamen 91 mg (0.17 mmol, 66%) farblose Kristalle mit Schmp. 217-218°C.

IR(KBr): 1585 (Aromatenbande); 1322, 1310, 1501 (st, NO_2); 1106 (st); 750, 852 (C_6H_5 -Wagging); 852, 846 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

(S 108) 4.207 mg Substanz, 8.001 mg CO_2 , 1.380 mg H_2O ;

3.280 mg Substanz, 0.235 ml N_2 bei 24°C und 716 Torr;

10.902 mg Substanz, 4.20 ml an 0.005 M $BaClO_4$ -Lösung.

$C_{23}H_{20}N_3O_2SJ$ (529.3) Ber. C 52.18 H 3.81 N 7.94 S 6.05

Gef. C 51.90 H 3.67 N 7.76 S 6.18

D. Versuche zum Nachweis der Addition an die CN-Doppelbindung

1. 1.00 g (3.98 mmol) 30a wurden unter Rühren in 10 ml Toluol suspendiert, mit 5.0 ml (42 mmol) Phenylisothiocyanat versetzt und in ein 80°C Ölbad gebracht; nach 1 min war unter starker Gasentwicklung eine tiefrote Lösung entstanden (80 ml, 87% CO_2). Nach 30 min fiel ein orangegelber Niederschlag aus. Man erhielt 1.10 g (3.21 mmol, 81%) gelbe, verfilzte Nadeln mit Schmp. ab 200°C (Zers.).

IR(KBr): 1683 (mittelstark, eventuell C N); 1618, 1504, 1599, 1548 (Aromatenbanden); 694, 756, 739 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). Der sorgfältige spektrale Vergleich mit 55a legt nahe, daß letzteres allenfalls als Mindermengenkomponeute eines Gemisches vorliegt.

(S 41) 3.519 mg Substanz, 9.980 mg CO_2 , 1.76 mg H_2O ;

3.304 mg Substanz, 0.244 ml N_2 bei 25°C und 723 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18

Gef. C 77.40 H 5.60 N 8.04

Beim Umkristallisieren aus Äthanol verschwand die IR-Bande bei 1683 cm^{-1} und es entstand reines 55a (IR-Vergleich).

2. Mit vorstehendem Produkt aus der Reaktion von 30a mit Phenylisothiocyanat bei 80°C wurden folgende Umsetzungen durchgeführt:

a. Aus 200 mg (0.58 mmol) entstanden bei der Oxidation in Eisessig mit Wasserstoffperoxid 180 mg (0.46 mmol, 79%) 61a mit Schmp. 315°C (Zers.); IR-Vergleich.

b. Bei der Oxidation von 100 mg (0.29 mmol) in 5 ml 2N NaOH mit 4 ml 30proz. Wasserstoffperoxid ließen sich nach 10 d 90 mg (90%) des Ausgangsmaterials zurückgewinnen (IR-Vergleich).

c. 70 mg (0.20 mmol) ergaben mit 0.5 ml (8.0 mmol) Methyljodid nach 24 h und Umkristallisieren aus Methanol 37 mg (0.08 mmol, 40%) 60a (Misch-Schm., IR-Vergleich).

3. Zu 2.00 g (7.96 mmol) 30a gab man unter Rühren eine Lösung von 2.24 g (15.0 mmol) p-Tolylisothiocyanat in 25 ml Acetonitril. In 20 min färbte sich das Reaktionsgemisch dunkel, wobei sich das Münchnon löste und Gasentwicklung eintrat. Nach 20 h hatten sich 153 ml (84%) CO_2 gebildet und ein gelbbrauner Niederschlag war ausgefallen. Nach Zugabe von 25 ml Äther filtrierte man ab und wusch mit Äther. Es waren 2.72 g (7.63 mmol, 96%) gelbe, pulverige Kristalle entstanden, die ab $65\text{--}70^\circ\text{C}$ unter vorheriger Violettfrbierung schmolzen und in allen Lösungsmitteln eine violette Lösung ergaben.

IR(KBr): 1515 (stärkste Bande); 697, 755 cm^{-1} (aromat. CH-Wagging).

^1H -NMR(CDCl_3): τ = 7.69, 7.72 (2s, CCH_3); 6.43 (s, NCH_3); 2.1-2.9 (m, 14 arom. H).

100 mg wurden in 10 ml Acetonitril für 4 h rückflußgekocht. Die anfänglich violette Lösung wurde gelb und es fielen beim Abkühlen 95 mg reines 55b aus (IR-Vergleich).

ZUSAMMENFASSUNG

1. Isochinolin-N-oxid reagiert mit Isocyanaten unter Freisetzung von Kohlendioxid zu Isochinolin, die an C-1 durch eine Amino- oder Ureido-Funktion substituiert sind.
2. Mit Diphenylketen reagiert es unter Bildung von Isochinolin, Tetraphenyläthylen, Benzophenon und Kohlendioxid.
3. Mit Isothiocyanaten lassen sich nicht immer definierte Produkte isolieren.
4. Oxazolium-5-olate geben bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff unter Kohlendioxid-Entwicklung Thiazolium-5-thiolate. In diesen ist Schwefelkohlenstoff in der gleichen Weise in den Heterocyclus eingebaut wie vorher Kohlendioxid, wie Versuche mit verschiedenen Resten in 2- und 4-Stellung lehrten.
5. Besitzen Thiazolium-5-thiolate an C-2 eine Methylgruppe, so tritt eine interessante Folgereaktion mit Schwefelkohlenstoff und Säureanhydriden ein, deren Produkte und Ablauf geklärt wurden.
6. Die Addition von Oxazolium-5-olaten an Isothiocyanate bei 80°C in Acetonitril erfolgt an die CN-Doppelbindung. Es läßt sich nach Kohlendioxid-Abspaltung nur eines der regioisomeren Imidazolium-5-thiolate isolieren. Arbeitet man dagegen in Toluol oder Benzol, so treten primär vermutlich Produkte der Addition an die CS-Doppelbindung auf, die sich jedoch nicht isolieren ließen, sondern in die erwähnten Imidazolium-5-thiolate übergehen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. R. Huisgen, H. Seidl und J. Wulff, Chem. Ber. 102, 915 (1969).
2. R. Huisgen, H. Seidl und I. Brüning, Chem. Ber. 102, 1102 (1969).
3. R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl, Chem. Ber. 101, 2568 (1968).
4. H. Seidl, R. Huisgen und R. Grashey, Chem. Ber. 102, 926 (1969).
5. A.D. Cross, Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy, Butterworth, London, 1960.
6. J.L. Neumeyer, J. Pharm. Sci. 53, 1539 (1964).
7. C. King, J. Org. Chem. 25, 352 (1960).
8. H. Staudingen und J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 608 (1919).
9. T. König, Tetrahedron Lett. 1965, 3127.
10. R.N. Pratt and G.A. Taylor, J. Chem. Soc. (C) 1968, 1653.
11. R.N. Pratt, D.P. Stokes, G.A. Taylor and P.C. Brookes, J. Chem. Soc. (C) 1968, 2086.
12. A.F. Gettins and G.A. Taylor, J.C.S. Chem. Commun. 1972, 1146.
13. D.P. Stokes and G.A. Taylor, J. Chem. Soc. (C) 1971, 2334.
14. C.H. Hassal, J. Chem. Soc. 1953, 1059.
15. R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963).
16. R.B. Woodward and R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
17. R. Knorr, R. Huisgen und G.K. Staudinger, Chem. Ber. 103, 2639 (1970).
18. H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Lett. 1968, 4751.
19. R. Huisgen, H. Gotthardt, H.C. Bayer und F.C. Schaefer, Chem. Ber. 103, 2611 (1970).
20. H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. 103, 2625 (1971).
21. E. Funke, R. Huisgen und F.C. Schaefer, Chem. Ber. 104, 1550 (1971).
22. Dissertation H. -L. Panke, Univ. München 1974, S. 26-40.
23. V. Prey, Chem. Ber. 34, 1219 (1941).
24. K. Hubacher, Liebigs Ann. Chem. 259, 228 (1890).
25. W.H. Mills and R. Raper, J. Chem. Soc. 127, 2466 (1925).
26. M.Coenen, Angew. Chem. 61, 11 (1949).
27. A.W. Baker and G.H. Harris, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1923 (1960).
28. H. Henecka in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. VIII, S. 482, Thieme, Stuttgart, 1952.

29. R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).
30. C. Kelber, Chem. Ber. 43, 1252 (1910).
31. F.C. Schaefer, Arbeitsberichte, München 1963.
32. Dissertation R. Hamprecht, Univ. München 1972, S. 32.
33. M.M. Robinson and B.L. Robinson, J. Org. Chem. 21, 1337 (1956).
34. E. Hayashi, private communication.
35. J.K. Landquist, J. Chem. Soc. 1953, 2818.
36. A.W. Hofmann, Chem. Ber. 15, 985 (1882).
37. T. Maito, US Patent, C.A. 64, 15892 d.
38. G. Kresze, Angew. Chem. 74, 135 (1962).
39. R.D. Coghill and T.B. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 47, 187 (1925).
40. H.O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F.C. Schaefer, Chem. Ber. 103, 2581 (1970).
41. O. Nastvogel, Chem. Ber. 23, 2010 (1890).
42. C.A. Bischoff, Chem. Ber. 30, 2305 (1897).
43. W. Bunge in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. I/2, S. 751, Thieme, Stuttgart, 1952.
44. A. Behr, Chem. Ber. 3, 751 (1870).
45. C. Graebe und S. Rostovzeff, Chem. Ber. 35, 2750 (1902).
46. G.M. Dyson and H.J. George, J. Chem. Soc. 125, 1702 (1924).
47. R. Möhlan, Chem. Ber. 25, 172 (1881).
48. Methode; J. Heinze, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Chem. Ber. 101, 3504 (1968).

Lebenslauf

Am 16. Februar 1944 wurde ich als Sohn des Lehrers Fritz Schmidt und dessen Ehefrau Frida, geb. Dittrich, in Dresden geboren.

Nach vierjähriger Grundschulzeit in Dresden trat ich 1954 in die dortige Kinder- und Jugendsportschule ein. 1958 beendete ich die Grundschule und wurde in die Oberstufe derselben Schule übernommen.

Nach der Übersiedlung nach München im Jahre 1961 besuchte ich die ehemalige Ludwigs-Oberrealschule, an der ich 1964 das Reifezeugnis erwarb.

Im Wintersemester 1964/65 begann ich das Chemiestudium an der Universität München und legte im Dezember 1966 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Oktober 1969 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens ab.

Seit November 1969 arbeite ich unter der Leitung von Prof. Dr. R. Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Von April 1970 bis Februar 1971 war ich als studentische Hilfskraft und bis November 1974 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt. Seit Dezember 1974 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

